

IChO 1996

Teorik sorular ve çözümler · Moskova, Rusya Federasyonu · 7 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/1996/

Soru 1: Te - TeCl₄/AlCl₃ sisteminden elde edilen tellür kloroalüminatlar

Doymamış hidrokarbonların stereodüzenli polimerleşmesi, genellikle endüstriyel organik kimyanın en önemli süreçlerinden biri olarak kabul edilir. Bu süreçlerde katalizör olarak genellikle, olefin moleküllerinin π -bağları boyunca dağılmış elektron yoğunluğuna saldırabilecek kadar yüksek yük taşıyan, büyük ve doğrusal olmayan katyonların tuzları kullanılır. Anyon olarak ise genellikle negatif yükü büyük ölçüde delokalize olmuş kloroalüminat anyonları (AlCl_4^- gibi) kullanılır. Bu tür yeni katalizörler geliştirme gereksinimi, kimyacıları $\text{A} = \text{Te}(\text{cryst} \cdot)$ ve $\text{B} = (\text{TeCl}_4 + 4 \text{AlCl}_3)$ olan A - B sistemindeki etkileşimi incelemeye yöneltmiştir. İkinci bileşen B, tek bir bileşik olarak izole edilemeyen Te(IV) kloroalüminatın, $\text{Te}[\text{AlCl}_4]_4$, bir analogu olarak ele alınmıştır. A ve B bileşenlerinin etkileşiminin, başlangıçta sırasıyla molce %77.8, %87.5 ve %91.7 A bileşeni içeren sistemlerde üç yeni bileşiğin (I, II ve III) oluşumuna yol açabildiği bulunmuştur. Ayrıca II ve III bileşiklerinin oluşumunda hiçbir yan ürün oluşmazken, I oluşumuna her iki mol I başına 1 mol uçucu TeCl_4 çıkışının eşlik ettiği gözlenmiştir.

I ve II bileşikler araştırmacıların özellikle ilgisini çekmiştir. Her ikisi de pembemsi mor renktedir ve erimiş NaAlCl_4 içindeki iletkenlik çalışmalarının gösterdiği üzere her ikisi de üç iyon ayrışır. NaAlCl_4 eriyiğindeki kriyoskopik ölçümler, bu bileşiklerin molar kütlelerinin I ve II için sırasıyla $1126 \pm 43 \text{ g mol}^{-1}$ ve $867 \pm 48 \text{ g mol}^{-1}$ olarak belirlenmesini sağlamıştır. Her iki bileşiğin IR spektrumlarında, Te atomunun oluşturduğu bir bağın titreşim moduna atfedilebilecek yalnızca bir bant gözlenir. Bu bant 133 cm^{-1} konumundadır ve dolayısıyla enerjisi o kadar düşüktür ki bu bağın bir tür Te - Te etkileşimi olduğuna şüphe yoktur. I ve II komplekslerinin ^{27}Al NMR verileri, her bileşikte tetrahedral koordinasyona sahip yalnızca bir tür alüminyum bulunduğunu gösterir. Ancak I ve II bileşikler için gözlenen alüminyum kimyasal kaymaları farklıdır; bu da bu bileşiklerdeki Al atomlarının farklı ortamlarda bulunduğunu ortaya koyar.

1.1 I, II ve III kompleksleri için en sade Te : Al : Cl atom oranını belirleyiniz.

1.2 I ve II bileşiklerinin molekül formüllerini yazınız.

1.3 I ve II bileşiklerindeki anyonların ve katyonların formüllerini yazınız.

1.4 I ve II içindeki katyonların inorganik aromatik sistemlere örnek olduğunu varsayarak, I ve II yapılarındaki katyonların ve anyonların stereokimyasal formüllerini çizin.

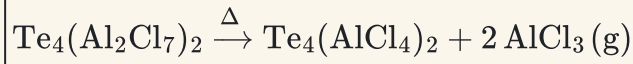
1.5 AlCl_3 'ün son derece uçucu bir bileşik olduğunu dikkate alarak, I ve II bileşiklerinden hangisinin ısı kararlılığının daha yüksek olduğunu belirtiniz.

1.6 I veya II bileşiklerinden biri ısıtılarak diğerine dönüştürülebiliyorsa, ilgili tepkime denklemini yazınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **1.1** En sade $\text{Te} : \text{Al} : \text{Cl}$ oranları **I**: 2 : 2 : 7; **II**: 2 : 1 : 4; **III**: 3 : 1 : 4 şeklindedir.
- **1.2 I**: $\text{Te}_4\text{Al}_4\text{Cl}_{14}$, eşdeğer gösterimiyle $\text{Te}_4(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$. **II**: $\text{Te}_4\text{Al}_2\text{Cl}_8$, eşdeğer gösterimiyle $\text{Te}_4(\text{AlCl}_4)_2$.
- **1.3** Her ikisi de **siklotetratellür dikatyonu**, Te_4^{2+} , SMILES $[\text{Te}+]1=[\text{Te}+][\text{Te}][\text{Te}]1$ içerir. Anyonlar şunlardır:
- **I**: **heptaklorodialüminat(1-)**, Al_2Cl_7^- , SMILES $\text{Cl}[\text{Al}-] (\text{Cl}) (\text{Cl}) [\text{Cl}+] [\text{Al}-] (\text{Cl}) (\text{Cl}) \text{Cl}$.
- **II**: **tetrakloroalüminat(1-)**, AlCl_4^- , SMILES $[\text{Al}-] (\text{Cl}) (\text{Cl}) (\text{Cl}) \text{Cl}$.
- **1.4** Ortak katyon, **kare düzlemsel, altı π elektronlu aromatik bir halkadır**. **II**'nin anyonu tetrahedraldir; **I**'in anyonu, **bir klorür köşesini paylaşan iki tetrahedrondan** oluşur.
- **1.5** Belirtilen uçuculuk ölçütüne göre **II**'nin ısı kararlılığı daha yüksektir.
- **1.6**



SMILES gösterimleri, atomların bağlanma düzenini ve yerleşmiş formal yükleri temsil eder. Gerçek katyonda bağlanma delokalizedir; katyonun geometrisi ve anyonların koordinasyon geometrileri aşağıda 1.4'te açıklanmıştır.

Çözüm

1.1 — En sade atom oranları

Bileşen oranları şu bağıntıdan elde edilir:

$$n_A : n_B = x_A : (1 - x_A).$$

Verilen değerlerdeki yuvarlama dikkate alındığında,

$$\begin{aligned} \text{I} : 77.8 : 22.2 &\simeq 7 : 2, \\ \text{II} : 87.5 : 12.5 &= 7 : 1, \\ \text{III} : 91.7 : 8.3 &\simeq 11 : 1. \end{aligned}$$

B bileşeninin, $\text{TeCl}_4 + 4 \text{AlCl}_3$, bir molü 1 mol Te atomu, 4 mol Al atomu ve 16 mol Cl atomu sağlar.

Moleküler reaktifler **tellür tetraklorür**, TeCl_4 , SMILES $\text{Cl}[\text{Te}] (\text{Cl}) (\text{Cl}) \text{Cl}$ ve **alüminyum triklorür**, AlCl_3 , monomer SMILES gösterimi $\text{Cl}[\text{Al}] (\text{Cl}) \text{Cl}$ olan bileşiklerdir.

I için uçucu yan ürün hesaba katılmalıdır. Formülünde t Te atomu, a Al atomu ve c Cl atomu bulunsun. Bir mol **I** başına:

- Alüminyum denkliği $a/4$ mol B gerektirir.
- Besleme oranı $7a/8$ mol A gerektirir.
- Belirtilen yan ürün $1/2$ mol TeCl_4 'tür.

Dolayısıyla,

$$t = \frac{7a}{8} + \frac{a}{4} - \frac{1}{2} = \frac{9a - 4}{8}, \quad c = 16\frac{a}{4} - 4\frac{1}{2} = 4a - 2.$$

Atom sayılarının tam sayı olması $a = 4, 12, 20, \dots$ koşulunu gerektirir. En küçük olasılık

$$(t, a, c) = (4, 4, 14),$$

olup bunun molar kütlesi, 1.2'de kontrol edildiği gibi deneyle uyumludur. Bir sonraki olasılık olan $\text{Te}_{13}\text{Al}_{12}\text{Cl}_{46}$ 'nın molar kütlesi 3600 g mol^{-1} 'ü aşacağından bu olasılık elenir.

Buna karşılık gelen denkleştirilmiş oluşum tepkimesi şöyledir:



Bu denklem hem 7 : 2 bileşen oranını hem de iki mol I başına bir mol TeCl_4 çıkışını sağlar. Böylece

$$\boxed{\text{I : Te : Al : Cl} = 2 : 2 : 7.}$$

II ve III için beslemedeki bütün atomlar ürünlere geçer:

Bileşik	Besleme	Te atomları	Al atomları	Cl atomları	En sade oran
II	$7A + B$	$7 + 1 = 8$	4	16	2 : 1 : 4
III	$11A + B$	$11 + 1 = 12$	4	16	3 : 1 : 4

Dolayısıyla,

$$\boxed{\text{II : 2 : 1 : 4, III : 3 : 1 : 4.}}$$

1.2 — Molekül formülleri

Standart atomik molar kütleler

$$M_{\text{Te}} = 127.60, \quad M_{\text{Al}} = 26.98, \quad M_{\text{Cl}} = 35.45 \quad (\text{g mol}^{-1}),$$

kullanıldığında, basit formül kütleleri şöyledir:

$$\begin{aligned} M_{\text{emp},I} &= 2(127.60) + 2(26.98) + 7(35.45) \\ &= 557.31 \text{ g mol}^{-1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_{\text{emp},II} &= 2(127.60) + 26.98 + 4(35.45) \\ &= 423.98 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Ölçülen kütlelerin basit formül kütlelerine oranları şöyledir:

$$\frac{1126 \pm 43}{557.31} = 2.02 \pm 0.08, \quad \frac{867 \pm 48}{423.98} = 2.04 \pm 0.11.$$

Her ikisi de tam sayı çarpanı olarak 2'yi verir. Buna göre

$$\boxed{\text{I} = \text{Te}_4\text{Al}_4\text{Cl}_{14}, \quad \text{II} = \text{Te}_4\text{Al}_2\text{Cl}_8.}$$

Hesaplanan molar kütleleri

$$M_I = 1114.62 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{II} = 847.96 \text{ g mol}^{-1},$$

olup her ikisi de ilgili deneysel aralıkların içindedir.

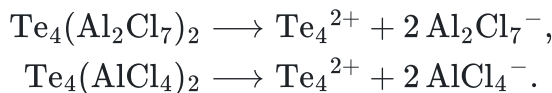
1.3 — İyonların belirlenmesi

Alüminyumun yükseltgenme basamağı +3, klorun yükseltgenme basamağı -1 olduğunda tellür birimi üzerinde bulunması gereken toplam yük şöyledir:

$$\begin{aligned} \text{I : } 14 - 4(3) &= +2, \\ \text{II : } 8 - 2(3) &= +2. \end{aligned}$$

Düşük frekanslı IR bandı, atomları birbirine bağlı bir tellür kümesinin varlığını destekler. Dolayısıyla her iki bileşik de yukarıda belirlenen Te_4^{2+} katyonunu içerir.

Her formül birimi üç iyon oluşturur. Bu nedenle bir Te_4^{2+} katyonuna tek yüklü iki kloroalüminat anyonu eşlik etmelidir:



Anyon yükleri de doğrudan elde edilir:

$$2(+3) + 7(-1) = -1, \quad (+3) + 4(-1) = -1.$$

Böylece tuzların tamamı, birbirine bağlı olmayan iyonları gösteren SMILES ifadeleriyle birlikte şöyledir:

- **I — tetratellür(2+) bis(heptaklorodialüminat), $\text{Te}_4(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$:**
 $[\text{Te}+]1=[\text{Te}+][\text{Te}][\text{Te}]1.\text{Cl}[\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})[\text{Cl}+][\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}.\text{Cl}[\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})[\text{Cl}+][\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$
- **II — tetratellür(2+) bis(tetrakloroalüminat), $\text{Te}_4(\text{AlCl}_4)_2$:**
 $[\text{Te}+]1=[\text{Te}+][\text{Te}][\text{Te}]1.[\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}.[\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$

1.4 — Stereokimyasal yapılar ve aromatiklik

Ortak **siklotetratellür dikatyonu** için bir karenin köşelerine dört Te atomu çiziniz, ardışık köşeleri birleştiriniz ve delokalizasyonu belirtmek için halkanın içine bir çember yerleştiriniz. Halkayı köşeli parantez içine alarak toplam 2+ yükünü gösteriniz. Dört atom aynı düzlemedir ve dört halka bağı eşdeğerdir.

Değerlik elektronu sayısı şöyledir:

$$4(6) - 2 = 22.$$

Halkadaki dört σ bağı 8 elektron içerir; her Te atomunda halka düzlemi içinde bulunan bir ortaklanmamış elektron çifti de toplam 8 elektron daha oluşturur. Geriye kalan

$$22 - 8 - 8 = 6$$

elektron, düzleme dik dört p orbitalinden oluşan konjuge sistemi doldurur. Bu, Hückel'in aromatiklik koşulunu sağlar:

$$6 = 4n + 2, \quad n = 1.$$

Yüksek simetri, yalnızca tek bir Te–Te gerilme bandının gözlenmesiyle uyumludur. SMILES gösterimindeki yerleşmiş çift bağ, rezonansa katkıda bulunan yapılardan birini temsil eder.

II için tetrakloroalüminat anyonunu, AlCl_4^- , merkezinde Al ve köşelerinde dört Cl atomu bulunan bir tetrahedron olarak çiziniz. Kama ve kesikli kama gösteriminde iki bağ sayfa düzleminde, bir bağ dolu kama ve bir bağ kesikli kama biçimindedir. Yapıyı köşeli parantez içine alarak -1 yükünü gösteriniz.

I için heptaklorodialüminat anyonunu, Al_2Cl_7^- , bir köşeyi paylaşan iki tetrahedron olarak çiziniz:

- Tek bir klorür, iki Al atomu arasında köprü oluşturur.
- Her Al atomuna ayrıca üç uç klorür bağlıdır.
- Dolayısıyla her Al atomunun tetrahedral koordinasyonda dört klorür komşusu vardır.

Böylece toplam $3 + 1 + 3 = 7$ klorür bulunur. İki Al merkezi eşdeğerdir; bu, I'de tek bir alüminyum ortamı bulunmasını açıklar. Bu merkezlerin ortamında bir köprü klorür bulunurken II'de Al çevresinde dört uç klorür vardır; farklı ^{27}Al kimyasal kaymaları bununla açıklanır.

1.5 — Görelî ısı kararlılık

Heptaklorodialüminat anyonu uçucu alüminyum triklorür açığa çıkarabilir:

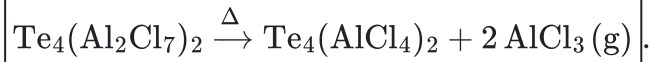


II'ye kıyasla I, tellür katyonu başına iki ek AlCl_3 birimi içerir. Isıtma, bu birimlerin uzaklaşmasını ve geride II'nin kalmasını sağlar. Dolayısıyla belirtilen uçuculuk ölçütüne göre,

II'nin ısı kararlılığı daha yüksektir.

1.6 — Isıl dönüşüm

Anyon dönüşümü her formül birimi için iki kez uygulandığında şu denklem elde edilir:



Denklemden dört Te atomu, dört Al atomu ve on dört Cl atomu korunur. Böylece **I, alüminyum triklorür kaybederek II'ye dönüşür.**

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Bizmut için tayin sınırı: gravimetrik ve çoğaltmalı yöntemler

Tayin sınırı, eser miktardaki elementlerin nicel analizinde temel parametrelerden biridir. Tayin sınırı, belirli bir yöntemle belirli bir doğrulukta tayin edilebilen en küçük element kütlesi olarak ifade edilir.

Örnek olarak, mikroskobik miktarlardaki bizmutun tayininde kullanılan yöntemi ele alacağız. Alman kimyager Berg, 1927 yılında bizmutun pratikte çözünmeyen bir tuz olan 8-hidroksikinolinyum tetraiyodobizmutat $[\text{C}_9\text{H}_6(\text{OH})\text{NH}][\text{BiI}_4]$ ($M_r = 862.7$) şeklinde çöktürülmesini önermiştir.

2.1 a) Bu tuzun katyonunun ve anyonunun yapı formüllerini çiziniz.

b) Bu bileşikteki Bi atomunun yükseltgenme basamağı nedir?

2.2 Güvenilir biçimde ölçülebilen en küçük çökelek kütlesi 50.0 mg ise, Berg yöntemiyle güvenilir biçimde tayin edilebilen en küçük bizmut kütlesini (mg cinsinden) hesaplayınız.

Eser miktarlardaki bizmutun tayini için Birmingham'dan R. Belcher ve çalışma arkadaşları çoğaltmalı bir yöntem geliştirmiştir. Bu yöntemde, bir tepkimeler zincirinin ardından son ürünün titrasyonu gerçekleştirilir. Yöntem aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Adım 1: Eser miktarda Bi^{3+} içeren, asitlendirilmiş soğuk çözeltinin belirli küçük bir hacmine ($\approx 2 \text{ cm}^3$), soğukta 50 mg potasyum hekzatiyosiyanatokromat(III) ($\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$) eklenir; bu işlem bizmutun pratikte nicel olarak çökmesini sağlar.

2.3 Bu tepkimenin denkleştirilmiş net iyon denklemini yazınız.

Adım 2: Çökelek süzülerek ayrılır, soğuk suyla yıkanır ve %10'luk sodyum hidrojen karbonat çözeltisinin 5 cm³'ü ile işleme tabi tutulur. Bu işlem sırasında başlangıçtaki çökelek, okso bizmut(III) karbonat (BiO)₂CO₃ çökeleğine dönüşürken hekzatiyosiyanatokromat(III) iyonları çözeltiye geçer.

2.4 Bu tepkimenin denkleştirilmiş net iyon denklemini yazınız.

Adım 3: Bir ayırma hunisine aktarılan hafifçe asitlendirilmiş süzüntüye, iyodun kloroformdaki doymuş çözeltisinden 0.5 cm³ eklenir ve karışım kuvvetlice çalkalanır. İyot, kompleks iyonun ligandını ICN ve sülfat iyonuna yükseltger.

2.5 Bu tepkimenin denkleştirilmiş net iyon denklemini yazınız.

Adım 4: 5 dakika sonra karışıma 2 M H₂SO₄ çözeltisinden 4 cm³ eklenir. Asitlendirme, moleküler iyot oluşumuyla sonuçlanan bir komproporsiyonlaşma tepkimesine yol açar.

2.6 Asitlendirme sırasında gerçekleşen tepkimenin denkleştirilmiş net iyon denklemini yazınız.

Adım 5: İyot, dört ayrı porsiyon kloroformla nicel olarak özütlenir. Sulu faz bir balona aktarılır, üzerine 1 cm³ bromlu su eklenir ve karışım 5 dakika boyunca karıştırılır.

2.7 Bromlu su eklendiğinde gerçekleşen tepkimelerin denkleştirilmiş net iyon denklemlerini yazınız. Bromun fazlasının hidrojen siyanürle tepkimeye girerek BrCN oluşturabileceğini ve iyodürün IO₃⁻'a yükseltgendiğini dikkate alınız.

Adım 6: Moleküler bromun fazlasını gidermek için karışıma %90'lık metanoik (formik) asitten 3 cm³ eklenir.

2.8 Bu tepkimenin denkleştirilmiş net iyon denklemini yazınız.

Adım 7: Hafif asidik çözeltiye fazla miktarda (1.5 g) potasyum iyodür eklenir.

2.9 İyodürün, ICN ile olduğu gibi BrCN ile de benzer biçimde tepkimeye girerek moleküler iyot oluşturduğunu dikkate alarak, KI eklendiğinde gerçekleşen tepkimelerin denkleştirilmiş net iyon denklemlerini yazınız.

Adım 8: Elde edilen çözelti, standart 0.00200 M Na₂S₂O₃ çözeltisiyle titre edilir. Böylece elde edilen sonuçlar, analiz için alınan numunenin bizmut içeriğini hesaplamakta kullanılır.

2.10 a) Başlangıç numunesindeki 1 mol bizmuta kaç mol tiyosülfat eşdeğerdir?

b) Bu yöntemle tayin edilebilen en küçük bizmut kütlesi nedir (güvenilir bir tayin için standart 0.00200 M Na₂S₂O₃ çözeltisinden en az 1 cm³ gerektiğini varsayınız)?

2.11 Açıklanan çoğaltmalı yöntem, Berg'in gravimetrik yönteminden kaç kat daha duyarlıdır?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

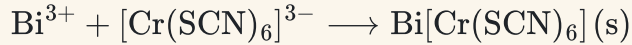
Cevaplar

- 2.1(a)** Katyon: **8-hidroksikinolinyum**, C₉H₈NO⁺, Oc1cccc2ccc[nH+]c12: halka azotundan protonlanmış, 8 konumunda bir OH grubu taşıyan kinolin. Anyon: **tetraiyodobizmutat(III)**, [BiI₄]⁻, [Bi-](I)(I)(I)I: dört iyot atomuna bağlı merkezî Bi atomu; toplam yükü -1'dir.

- 2.1(b) Bi'nin yükseltgenme basamağı +3'tür.

- 2.2 12.1 mg Bi .

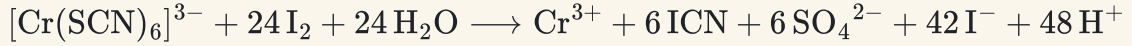
- 2.3



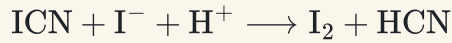
- 2.4



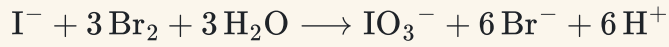
- 2.5



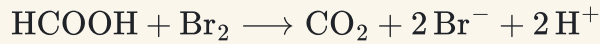
- 2.6



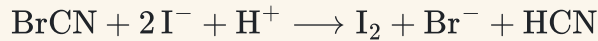
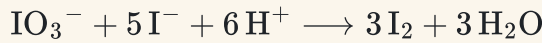
- 2.7



- 2.8



- 2.9



- 2.10(a) $228 \text{ mol thiosulphate per mol Bi}$.

- 2.10(b) $1.83 \times 10^{-3} \text{ mg Bi} = 1.83 \mu\text{g Bi}$.

- 2.11 $6.61 \times 10^3 \text{ kat}$.

Bu denklemlerdeki türlerin adları ve SMILES gösterimleri çözümün sonunda bir araya getirilmiştir.

Çözüm

Hesaplamalarda $M(\text{Bi}) = 209.0 \text{ g mol}^{-1}$ kullanılmıştır. Verilen bağlı formül kütlesi, çökeleğin molar kütlesinin 862.7 g mol^{-1} olmasına karşılık gelir.

2.1(a) İyonların yapıları

Katyon **8-hidroksikinolinolinyum**dur: Oc1cccc2ccc[nH+]c12.

Yapıyı çizmek için kinolinin birbiriyle kaynaşmış altı üyeli iki aromatik halkasını çiziniz. Azot, piridin halkasında 1 konumunda bulunur; bu azota bir hidrojen bağlayınız ve pozitif yük veriniz. Benzen halkasındaki 8 numaralı karbona yüksüz bir hidroksil grubu bağlayınız. Kaynaşmış aromatik iskelet düzlemseldir. Protonlanma azotta gerçekleşir; fenolik oksijen hidrojenini korur.

Anyon **tetraiyodobizmutat(III)**'tir: $[\text{Bi}^-] (\text{I}) (\text{I}) (\text{I}) \text{I}$.

Lewis yapısındaki bağlanma düzeni, dört tekli Bi-I bağına sahip merkezî bir Bi atomundan, Bi üzerinde bir ortaklanmamış elektron çiftinden ve -1 toplam yükten oluşur. Her iyotta üç ortaklanmamış elektron çifti bulunur. İyonu köşeli paranteze alınız ve negatif yükü dışına yazınız. Bu gösterim bağlanma düzenini

ve elektronların dağılımını açıklar; ampirik formül, tuzun katı hâldeki ayrıntılı koordinasyon geometrisini belirlemez.

Bu kovalent SMILES gösteriminde Bi'ye atanan negatif formal yük, onun yükseltgenme basamağı **değildir**.

2.1(b) Bizmutun yükseltgenme basamağı

Her iyodür ligandının yükseltgenme basamağı -1 'dir. Bi'nin yükseltgenme basamağı x ise,

$$x + 4(-1) = -1,$$

buradan

$$\boxed{x = +3}.$$

2.2 Gravimetrik tayin sınırı

Çökeleğin her formül biriminde bir Bi atomu vardır. Dolayısıyla bizmutun kütle kesri

$$w_{\text{Bi}} = \frac{209.0}{862.7} = 0.2423.$$

Böylece, ölçülebilen en küçük çökelek kütlesi olan 50.0 mg, şu kadar bizmut içerir:

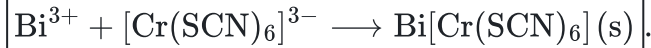
$$m_{\text{Bi,min}} = (50.0 \text{ mg}) \frac{209.0}{862.7} = \boxed{12.1 \text{ mg}}.$$

2.3 Hekzatiyosiyanatokromat(III) ile çöktürme

Kromun yükseltgenme basamağı $+3$ 'tür ve altı tiyosiyanat ligandının her biri -1 yüklüdür. Dolayısıyla kompleksin yükü

$$+3 + 6(-1) = -3.$$

Kompleks, Bi^{3+} ile 1 : 1 oranında birleşerek yüksüz, çözünmeyen tuzu oluşturur:



Sonuç olarak, çöktürülen her mol bizmut, sonraki tepkimelere **altı mol tiyosiyanat ligandı** taşır. Yıkama işlemi, çözünür çöktürme reaktifinin fazlasını uzaklaştırır.

2.4 Okso bizmut(III) karbonata dönüşüm

Hidrojen karbonat, bizmut içeren katıyı $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 'a dönüştürürken krom kompleksi değişmeden çözeltiliye geçer. Hidrojen karbonatın fazlası, okso bizmut birimlerinin oluşumuyla ortaya çıkan asitliği de nötrleştirir.

Bizmut, kompleks iyonlar, hidrojen, oksijen, karbon ve yük denkleştirildiğinde



Her iki tarafın toplam yükü -6 'dır. Başlangıçtaki çökeleğin iki molünden iki mol kompleks anyon açığa çıkar; böylece başlangıçtaki Bi ile geri kazanılan krom kompleksi arasındaki 1 : 1 oranı korunur.

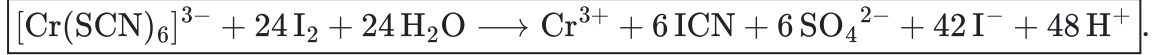
2.5 Tiyosiyanat ligandlarının iyotla yükseltgenmesi

Her tiyosiyanat ligandının kükürdü sülfata dönüşürken karbonu ve azotu siyanojen iyodürü oluşturur.

Önce bir ligand için tepkimeyi denkleştirelim. Dört su molekülü, sülfatın dört oksijen atomunu sağlar; sekiz proton ise hidrojeni denkleştirir. Ardından yük denkleği için yedi iyodür iyonu gerekir. Siyanojen iyodürdeki iyot atomuyla birlikte bunlar dört iyot molekülü gerektirir:



Her komplekste altı ligand vardır ve kromun yükseltgenme basamağı +3 olarak kalır. Dolayısıyla



Başlangıçtaki her mol bizmut başına şu miktarlar oluşur:



2.6 Asitlendirme sırasında gerçekleşen tepkime

Siyanojen iyodür, iyodürle tepkimeye girerek moleküler iyot açığa çıkarır. Asit, siyanür parçasını hidrojen siyanüre dönüştürür:



Dolayısıyla altı mol siyanojen iyodür, 42 mol iyodürün altı molünü tüketir. Başlangıçtaki her mol Bi başına sulu çözelti artık şu miktarları içerir:



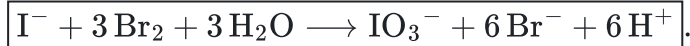
ve



Burada oluşan moleküler iyot, Adım 3'ten kalan fazla iyotla birlikte daha sonra kloroform fazına özütlenir. Bu nedenle **son titrasyona dahil edilmez**.

2.7 Bromlu su ile gerçekleşen tepkimeler

İyodür, altı elektron kaybederek -1 yükseltgenme basamağından iyodattaki +5 basamağına yükseltgenir. Üç brom molekülü bu altı elektronu alır:



Hidrojen siyanür de bromla tepkimeye girerek siyanojen bromür oluşturur:



Buna göre, başlangıçtaki her mol bizmut başına analitik ürünlerin miktarları artık şöyledir:



2.8 Brom fazlasının giderilmesi

Formik asit, karbon dioksit'e yükseltgenir. Karbonunun yükseltgenme basamağı +2'den +4'e çıkar ve bir brom molekülünü indirgemek için gereken iki elektronu sağlar:



Brom fazlasının giderilmesi, potasyum iyodür eklendiğinde bu bromun ilave iyot açığa çıkarmasını önler.

2.9 Eklenen iyodürle iyot açığa çıkarılması

İyodat, asidik çözeltide iyodürle tepkimeye girer:



Böylece her mol iyodat, üç mol moleküler iyot oluşturur.

Siyanojen bromür de iyodürü yükseltger. Bromu bromüre, siyanür parçası ise hidrojen siyanüre dönüştür:



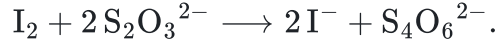
Dolayısıyla her mol siyanojen bromür, bir mol moleküler iyot oluşturur.

2.10(a) Bizmutun tiyosülfat eşdeğeri

Başlangıçtaki her mol bizmut için tüm aşamalardaki miktarlar şöyledir:

Aşama	Başlangıçtaki 1 mol Bi'den elde edilen miktarlar
Krom kompleksinin geri kazanılması	Altı tiyosiyanat ligandı içeren 1 mol $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$
İyotla yükseltgenme	6 mol $\text{ICN} + 42 \text{ mol I}^-$
Asitlendirme ve iyodun özütlenmesi	6 mol $\text{HCN} + 36 \text{ mol I}^-$ kalır
Bromla işlem	6 mol $\text{BrCN} + 36 \text{ mol IO}_3^-$
Fazla miktarda iyodür eklenmesi	$6 + 3(36) = 114 \text{ mol I}_2$

İyot–tiyosülfat titrasyon tepkimesi şöyledir:



Her mol iyot, iki mol tiyosülfat tüketir. Bu nedenle

$$\frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{n(\text{Bi})} = 2[6 + 3(36)] = \boxed{228}.$$

Aynı sonuç başka bir biçimde de ifade edilebilir: Her tiyosiyanat ligandı sonuçta 19 iyot molekülü oluşturur ve 38 tiyosülfat iyonu tüketir; altı ligand için $6(38) = 228$ elde edilir.

2.10(b) Çoğaltmalı yöntemin tayin sınırı

En küçük titrant hacmi

$$1 \text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-3} \text{ L}.$$

Buna karşılık gelen tiyosülfat miktarı

$$n_{\min}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.00200 \text{ mol L}^{-1})(1 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.00 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Dolayısıyla,

$$n_{\min}(\text{Bi}) = \frac{2.00 \times 10^{-6}}{228} = 8.77 \times 10^{-9} \text{ mol}.$$

En küçük bizmut kütlesi

$$\begin{aligned} m_{\min}(\text{Bi}) &= (8.77 \times 10^{-9} \text{ mol})(209.0 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 1.83 \times 10^{-6} \text{ g} \\ &= \boxed{1.83 \times 10^{-3} \text{ mg} = 1.83 \mu\text{g}}. \end{aligned}$$

2.11 Bağlı duyarlılık

Burada duyarlılıklar, tayin sınırlarının tersleri üzerinden karşılaştırılır. İyileşme çarpanı

$$F = \frac{m_{\min, \text{Berg}}}{m_{\min, \text{multiplicative}}}.$$

Hesaplanan kütlelerin yuvarlanmamış değerleri kullanıldığında,

$$F = \frac{12.1131 \text{ mg}}{0.00183333 \text{ mg}} = 6607.16.$$

Böylece çoğaltmalı yöntem

$$6.61 \times 10^3 \text{ kat daha duyarlıdır.}$$

Tepkimelerdeki türlerin adları ve SMILES gösterimleri

Aşağıdaki krom koordinasyon SMILES gösterimlerinde, azot üzerinden bağlanmış geleneksel oktahedral gösterim kullanılmıştır: altı tiyosiyanat azot donörü kromu çevreler. Oklar, donörden metale olan bağları kodlar; oktahedral geometriyi kodlamaz. İyonik katılar için noktalarla ayrılmış SMILES gösterimleri, kristal örgülerini değil, formül birimlerinin bileşimini betimler.

Tür	Adı	SMILES
$[\text{C}_9\text{H}_6(\text{OH})\text{NH}][\text{BiI}_4]$	8-Hidroksikinolinyum tetraiyodobizmutat(III)	<chem>Oc1cccc2ccc[nH+]c12.[Bi-](I)(I)(I)I</chem>
Bi^{3+}	Bizmut(III) iyonu	<chem>[Bi+3]</chem>
Cr^{3+}	Krom(III) iyonu	<chem>[Cr+3]</chem>
SCN^-	Tiyosiyanat iyonu	<chem>N#[C-]S-</chem>
$[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$	Hekzatiyosiyanatokromat(III) iyonu	<chem>[Cr+3](<-N#[C-]S-)<-N#[C-]S-(<-N#[C-]S-)<-N#[C-]S-(<-N#[C-]S-)<-N#[C-]S-</chem>
$\text{Bi}[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$	Bizmut(III) hekzatiyosiyanatokromat(III)	<chem>[Bi+3].[Cr+3](<-N#[C-]S-)<-N#[C-]S-(<-N#[C-]S-)<-N#[C-]S-(<-N#[C-]S-)<-N#[C-]S-</chem>
HCO_3^-	Hidrojen karbonat iyonu	<chem>O=C(O)[O-]</chem>
$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	Okso bizmut(III) karbonat	<chem>[Bi+3].[Bi+3].[O-2].[O-2].[O-]C(=O)[O-]</chem>
CO_2	Karbon dioksit	<chem>O=C=O</chem>
H_2O	Su	<chem>O</chem>
I_2	Moleküler iyot	<chem>II</chem>
I^-	İyodür iyonu	<chem>[I-]</chem>
H^+	Hidrojen iyonu	<chem>[H+]</chem>
SO_4^{2-}	Sülfat iyonu	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
ICN	Siyanojen iyodür	<chem>IC#N</chem>
HCN	Hidrojen siyanür	<chem>C#N</chem>
Br_2	Moleküler brom	<chem>BrBr</chem>
Br^-	Bromür iyonu	<chem>[Br-]</chem>
BrCN	Siyanojen bromür	<chem>BrC#N</chem>
IO_3^-	İyodat iyonu	<chem>[O-]I(=O)=O</chem>
HCOOH	Metanoik (formik) asit	<chem>C(=O)O</chem>
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Tiyosülfat iyonu	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>

Tür	Adı	SMILES
$S_4O_6^{2-}$	Tetratiyonat iyonu	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]
$CHCl_3$	Kloroform	C1C(Cl)Cl
H_2SO_4	Sülfürik asit	OS(=O)(=O)O
K^+	Potasyum iyonu, seyirci karşı iyon	[K+]
Na^+	Sodyum iyonu, seyirci karşı iyon	[Na+]

Siyanojen halojenürlerde ve hidrojen siyanürde ağır atomların dizilişi doğrusaldır. Burada kullanılan türler için stereokimyasal belirtim gerekmez.

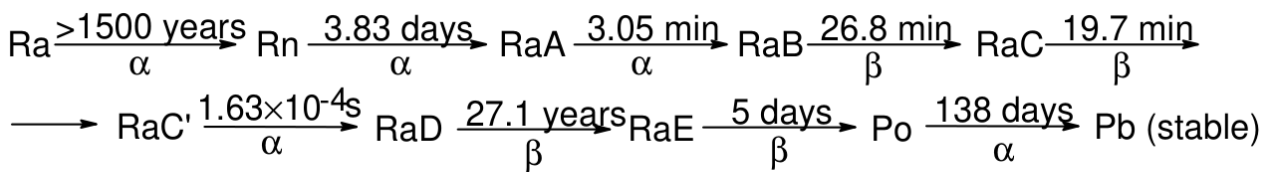
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Radyumun bozunmasından Avogadro sayısının belirlenmesi

1908 yılında Rutherford, H.Geiger ile birlikte radyumun (bu element doğada tek bir nüklitle, $^{226}_{88}\text{Ra}$, temsil edilir) α -parçacığı yayma hızını (x) ölçmüş ve 1.00 g radyumun saniyede $x = 3.42 \times 10^{10}$ α -parçacığı yaydığını bulmuştur.

1911 yılında Rutherford ve Amerikalı fizikokimyacı B.Boltwood, radyumdan helyum oluşma hızını ölçmüştür. İdeal gazın molar hacmi o dönemde güvenilir biçimde bilindiğinden, bu deney Avogadro sayısının o zamana kadar elde edilebilen en doğru değerinin bulunmasını sağlamıştır. Bu amaçla, bozunma ürünlerinden arındırılmış ve $m = 192$ mg Ra içeren bir radyum tuzu örneği bir düzeneğe yerleştirilmiş ve açığa çıkan helyumun hacmi ölçülmüştür. Deneyin 83 günü ($t = 83.0$ gün) sonunda 6.58 mm^3 He toplanmıştır (0°C ve 1 atm koşullarına düzeltilmiş hacim $V_{\text{He}} = 6.58 \text{ mm}^3$).

Bu deneyin sonuçlarını anlamak için aşağıda verilen Ra'nın radyoaktif bozunmasına ait kinetik şemaya ihtiyacımız olacaktır (yarı ömürler okların üzerinde, bozunma türleri ise okların altında verilmiştir).



(RaA - RaE, radonun bozunmasının ara ürünleridir).

3.1 İlk altı radyoaktif bozunmayı, katılan tüm çekirdeklerin atom ve kütle numaralarını gösteren modern gösterimle yazınız.

Kaba bir ilk yaklaşım olarak, RaD ve Po dışındaki tüm radyum bozunma ürünlerinin yarı ömürlerinin ölçüm süresi t' 'ye kıyasla ihmal edilebilir olduğu varsayılabilir. Bu yaklaşımı kullanarak aşağıdaki hesaplamaları yapınız.

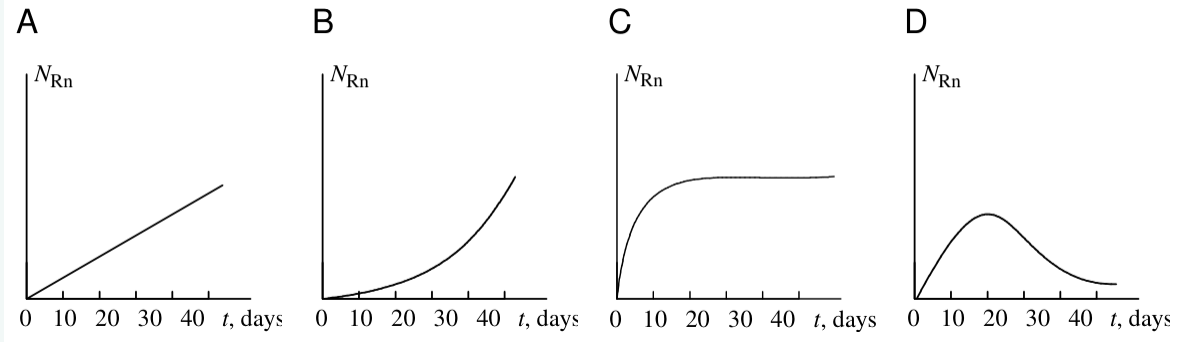
3.2 a) 83 gün sonunda, bozunan her radyum atomundan kaç helyum atomu oluşmuştur?

b) Deney boyunca toplam kaç helyum atomu oluşmuştur?

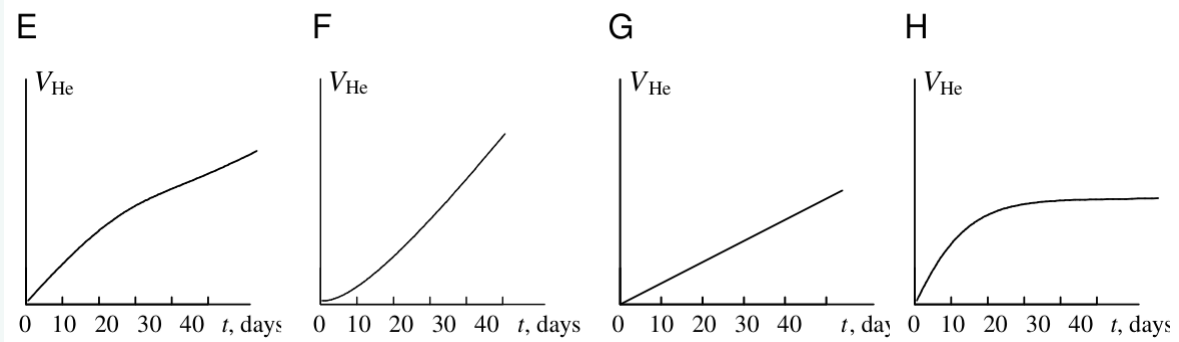
3.3 Yukarıdaki verilerden Avogadro sayısının yaklaşık bir değerini hesaplayınız.

Avogadro sayısının daha doğru hesaplanması için radonun yarı ömrü $T_{1/2}(\text{Rn}) = 3.83$ gün ihmal edilemez; çünkü bu süre deney süresi t ile karşılaştırılabilir büyüklüktedir ve deneyin sonunda radon atomlarının tamamı bozunmuş değildir.

3.4 Aşağıdaki grafiklerden hangisinin deney süresince radon atomlarının sayısı N_{Rn} 'nin zamana bağlı değişimini gösterdiğini seçiniz.

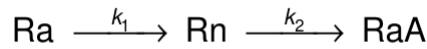


3.5 Aşağıdaki grafiklerden hangisinin deney süresince helyum hacminin zamana bağlı değişimini gösterdiğini seçiniz.



3.6 Herhangi bir nüklidin bozunma hızı k ile yarı ömrü $T_{1/2}$ arasındaki bağıntıyı seçiniz.

3.7 a) Kısa kinetik şemayı



(burada k_1 ve k_2 , ilgili tepkimelerin hız sabitleridir) ve 4. soruda seçtiğiniz grafiği kullanarak deneyin sonundaki radon atomlarının sayısı N'_{Rn} ile radyum atomlarının sayısı N_{Ra} arasında bir bağıntı yazınız.

b) Yukarıda verilen radyum bozunma hızını (gram radyum başına saniyede $x = 3.42 \times 10^{10}$ α -parçacığı) kullanarak N'_{Rn} 'yi hesaplayınız.

3.8 Deneyin sonunda kalan N'_{Rn} radon atomunun tümü RaD'ye kadar bozunsaydı, bu atomlardan kaç helyum atomu oluşabilirdi?

3.9 Yukarıdaki soruların çözümlerini kullanarak aşağıdakiler için daha iyi bir yaklaşık değer hesaplayınız:

a) oluşan helyum atomlarının sayısı;

b) Avogadro sayısı.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **3.1:** İlk altı bozunma $\alpha, \alpha, \alpha, \beta^-, \beta^-, \alpha$ olup sırasıyla $^{222}_{86}\text{Rn}$, $^{218}_{84}\text{Po}$, $^{214}_{82}\text{Pb}$, $^{214}_{83}\text{Bi}$, $^{214}_{84}\text{Po}$ ve $^{210}_{82}\text{Pb}$ oluşturur. Denkleştirilmiş denklemler aşağıda verilmiştir.
- **3.2(a):** Bozunan radyum atomu başına 4 helyum atomu.
- **3.2(b):** 1.88×10^{17} helyum atomu.
- **3.3:** $N_A \approx 6.41 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- **3.4:** C grafiği.
- **3.5:** F grafiği.
- **3.6:** $k = \ln 2 / T_{1/2}$.
- **3.7(a):** $k_1 N_{\text{Ra}} \approx k_2 N'_{\text{Rn}}$, dolayısıyla $N'_{\text{Rn}} \approx (k_1 / k_2) N_{\text{Ra}}$.
- **3.7(b):** $N'_{\text{Rn}} = 3.13 \times 10^{15}$ radon atomu.
- **3.8:** ilave $3N'_{\text{Rn}} = 9.40 \times 10^{15}$ helyum atomu.
- **3.9(a):** 1.79×10^{17} helyum atomu.
- **3.9(b):** $N_A \approx 6.09 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Avogadro sabitinin sayısal değerleri için 0°C ve 1 atm koşullarında $V_m = 22.4 \text{ L mol}^{-1}$ kullanılmıştır.

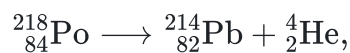
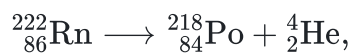
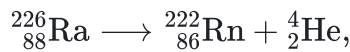
Çözüm

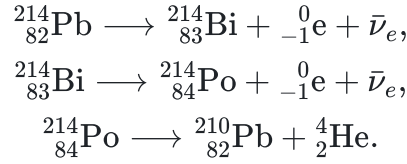
3.1 — İlk altı radyoaktif bozunma

Bir α -bozunmasında kütle numarası dört, atom numarası ise iki azalır. Bir β^- -bozunmasında kütle numarası değişmez, atom numarası ise bir artar. Bu kurallar art arda uygulandığında şu sonuçlar elde edilir:

Tarihsel gösterim	Modern nüklit gösterimi	Adı
Ra	$^{226}_{88}\text{Ra}$	Radyum-226
Rn	$^{222}_{86}\text{Rn}$	Radon-222
RaA	$^{218}_{84}\text{Po}$	Polonyum-218
RaB	$^{214}_{82}\text{Pb}$	Kurşun-214
RaC	$^{214}_{83}\text{Bi}$	Bizmut-214
RaC'	$^{214}_{84}\text{Po}$	Polonyum-214
RaD	$^{210}_{82}\text{Pb}$	Kurşun-210

Denkleştirilmiş çekirdek tepkimesi denklemleri şöyledir:





Burada $\bar{\nu}_e$ bir elektron antinötrinosudur. Her denklemde kütle numarası ve elektrik yükü korunur.

Bir α -parçacığı, $^4\text{He}^{2+}$ biçiminde gösterilen bir helyum-4 çekirdeğidir; SMILES gösterimi [4He+2] şeklindedir. İki elektron aldıktan sonra nötr bir helyum-4 atomuna, ^4He , dönüşür; SMILES gösterimi [4He] şeklindedir. Dolayısıyla yayılan her α -parçacığı, toplanan helyuma bir atom katkıda bulunur.

3.2(a) — Bozunan radyum atomu başına helyum atomları

İlk yaklaşımda, radyumdan RaD'ye kadar olan dönüşümler pratik olarak anında gerçekleşir. Zincirin bu bölümünde dört α -bozunması vardır:

- Radyum-226'dan radon-222'ye.
- Radon-222'den polonyum-218'e.
- Polonyum-218'den kurşun-214'e.
- Polonyum-214'ten kurşun-210'a.

RaD'nin yarı ömrü 27.1 yıldır ve 83 günden çok daha uzundur; bu nedenle bu doğruluk düzeyinde sonraki bozunmalar ihmal edilir. Sonuç olarak,

4 helyum atomu, bozunan radyum atomu başına.
--

3.2(b) — İlk yaklaşımda toplam helyum atomu sayısı

Radyumun yarı ömrü 1500 yılı aştığından, aktivitesi 83 gün boyunca pratik olarak sabittir. Örnekteki radyumun bozunma hızı

$$R = mx = (0.192 \text{ g})(3.42 \times 10^{10} \text{ g}^{-1}\text{s}^{-1}) = 6.5664 \times 10^9 \text{ s}^{-1}.$$

Süre

$$t = 83.0 \times 24 \times 3600 = 7.1712 \times 10^6 \text{ s}.$$

Dolayısıyla bozunan radyum atomlarının sayısı

$$D = Rt = (6.5664 \times 10^9)(7.1712 \times 10^6) = 4.708896768 \times 10^{16}.$$

Dört ile çarpıldığında,

$$N_{\text{He}}^{(0)} = 4D = 1.8835587072 \times 10^{17},$$

ya da üç anlamlı basamakla,

$N_{\text{He}}^{(0)} = 1.88 \times 10^{17} \text{ atom}.$

3.3 — Avogadro sayısına ilk yaklaşım

Belirtilen koşullardaki standart ideal gaz molar hacmi kullanıldığında,

$$V_m = 22.4 \text{ L mol}^{-1}, \quad V_{\text{He}} = 6.58 \text{ mm}^3 = 6.58 \times 10^{-6} \text{ L}.$$

Toplanan helyumun madde miktarı

$$n_{\text{He}} = \frac{V_{\text{He}}}{V_m} = \frac{6.58 \times 10^{-6}}{22.4} = 2.9375 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Böylece

$$N_A^{(0)} = \frac{N_{\text{He}}^{(0)}}{n_{\text{He}}} = \frac{1.8835587072 \times 10^{17}}{2.9375 \times 10^{-7}} = \boxed{6.41 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

3.4 — Mevcut radon atomu sayısının zamana bağlı değişimi

Başlangıçta arındırılmış örnek radon içermez. Radyum, yaklaşık olarak sabit R hızıyla radon üretirken radon $k_2 N_{\text{Rn}}$ hızıyla bozunur. Bu nedenle,

$$\frac{dN_{\text{Rn}}}{dt} = R - k_2 N_{\text{Rn}}, \quad N_{\text{Rn}}(0) = 0.$$

Çözüm şöyledir:

$$N_{\text{Rn}}(t) = \frac{R}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}).$$

Mevcut radon atomu sayısı sıfırdan başlar, giderek azalan bir eğimle artar ve R/k_2 plato değerine yaklaşır. Dolayısıyla doğru grafik

C.

3.5 — Helyum hacminin zamana bağlı değişimi

Her radyum bozunması anında bir helyum atomu sağlar. Her radon bozunması ise ardından RaD' 'ye kadar gerçekleşen kısa ömürlü ara ürünlerin bozunmalarıyla birlikte üç helyum atomu daha sağlar. Böylece

$$\frac{dN_{\text{He}}}{dt} = R + 3k_2 N_{\text{Rn}} = R (4 - 3e^{-k_2 t}).$$

Helyum oluşma hızı başlangıçta R iken, mevcut radon atomu sayısı dengeye ulaştığında $4R$ 'ye yükselir. Özellikle,

$$\frac{d^2 N_{\text{He}}}{dt^2} = 3Rk_2 e^{-k_2 t} > 0.$$

Helyum hacmi N_{He} ile orantılı olduğundan, yukarı doğru kavis yaparak artar ve sonunda yaklaşık olarak doğrusal hâle gelir. Buna karşılık gelen grafik

F.

İdealleştirilmiş eğrinin başlangıç eğimi sıfırdan farklıdır; çünkü radyumun kendisi başlangıçtan itibaren α -parçacıkları yayar.

3.6 — Bozunma sabiti ve yarı ömür

Radyoaktif bozunma şu bağıntıya uyar:

$$N(t) = N(0)e^{-kt}.$$

Bir yarı ömür sonunda,

$$\frac{N(T_{1/2})}{N(0)} = \frac{1}{2} = e^{-kT_{1/2}}.$$

Logaritma alınırsa

$$\boxed{k = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}}.$$

3.7(a) — Mevcut radon ve radyum atomu sayıları arasındaki bağıntı

Radon oluşma hızı

$$R = k_1 N_{\text{Ra}}.$$

Ana nüklidin miktarının sabit olduğu yaklaşımda, sonlu süre için bağıntı şöyledir:

$$N'_{\text{Rn}} = \frac{k_1 N_{\text{Ra}}}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}).$$

83.0 gün sonunda,

$$e^{-k_2 t} = 2^{-83.0/3.83} = 2.99 \times 10^{-7},$$

dolayısıyla radon pratik olarak denge platosundadır. Bu nedenle oluşma ve bozunma hızları eşittir:

$$k_1 N_{\text{Ra}} \approx k_2 N'_{\text{Rn}},$$

ya da

$$N'_{\text{Rn}} \approx \frac{k_1}{k_2} N_{\text{Ra}}.$$

3.7(b) — Kalan radon atomlarının sayısı

Radonun bozunma sabiti

$$k_2 = \frac{\ln 2}{3.83 \times 86400 \text{ s}} = 2.09466 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}.$$

Dolayısıyla,

$$N'_{\text{Rn}} \approx \frac{R}{k_2} = \frac{6.5664 \times 10^9 \text{ s}^{-1}}{2.09466 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}} = \boxed{3.13 \times 10^{15} \text{ atom}}.$$

Sonlu süre çarpanının hesaba katılması, bu yuvarlatılmış sonucu değiştirmez.

3.8 — Kalan radondan hâlâ elde edilebilecek helyum

Radon-222 ile RaD arasında üç α -bozunması gerçekleşir. Dolayısıyla kalan her radon atomu, RaD'ye ulaştığında ilave üç helyum atomu oluşturacaktır.

Yuvarlatılmamış radon atomu sayısı kullanıldığında,

$$N_{\text{He,additional}} = 3N'_{\text{Rn}} = 3(3.13483 \times 10^{15}) = \boxed{9.40 \times 10^{15} \text{ atom}}.$$

Başlangıçtaki radyumdan radona dönüşümde açığa çıkan α -parçacığı zaten yayıldığından, bu ilave miktara dâhil edilmez.

3.9(a) — Oluşan helyum atomu sayısının iyileştirilmiş değeri

İlk yaklaşımda her radyum bozunması için dört helyum atomu sayılmıştır. Dolayısıyla deneyin sonunda hâlâ mevcut olan her radon atomu için henüz oluşmamış üç helyum atomu da bu sayıya dâhil edilmiştir.

Henüz gerçekleşmemiş bu üretim çıkarıldığında,

$$N_{\text{He}} = 4Rt - 3N'_{\text{Rn}}.$$

Sayısal olarak,

$$N_{\text{He}} = 1.8835587072 \times 10^{17} - 9.4044986 \times 10^{15} = 1.7895137 \times 10^{17}.$$

Böylece

$$N_{\text{He}} = 1.79 \times 10^{17} \text{ atom.}$$

3.9(b) — İyileştirilmiş Avogadro sabiti

Ölçülen helyumun madde miktarı 2.9375×10^{-7} mol olarak kalır. Dolayısıyla

$$N_A = \frac{N_{\text{He}}}{n_{\text{He}}} = \frac{1.7895137 \times 10^{17}}{2.9375 \times 10^{-7}} = 6.09 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

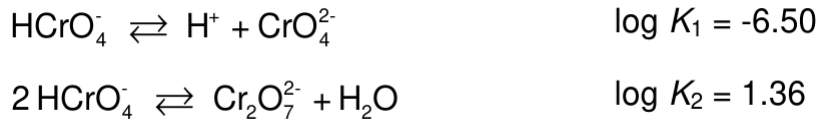
Bu hesaplama, diğer bozunma ürünleri için soruda yapılan yaklaşımları korurken radonun sonlu ömrünü hesaba katar.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

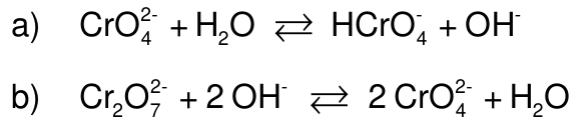
Soru 4: Kromat-dikromat dengeleri ve çöktürme

Çöktürme, klasik nicel ve nitel analiz yöntemlerinde iyonların ayrılması için yaygın olarak kullanılır. Ayırmanın mümkün olup olmadığı, analiz edilecek çözeltideki tüm türlerin denge derişimleri tarafından belirlenir.

Potasyum dikromat, en yaygın kullanılan çöktürücü reaktiflerden biridir. Cr(VI)'nın sulu çözeltilerinde aşağıdaki dengeler kurulur.



4.1 Denge sabitlerini hesaplayınız.



Suyun iyonlar çarpımı $K_W = 1.0 \times 10^{-14}$.

4.2 Potasyum dikromatın sulu çözeltisine aşağıdaki reaktifler eklendiğinde 1b dengesi hangi yöne kayar?

- a) KOH
- b) HCl
- c) BaCl₂
- d) H₂O

BaCrO₄'ün çözünürlük çarpımı 1.2×10^{-10} 'dur. BaCr₂O₇ suda iyi çözünür.

4.3 Aşağıdaki çözeltilerin pH değerini hesaplayınız.

- a) 0.010 M K₂CrO₄

b) 0.010 M $K_2Cr_2O_7$

c) 0.010 M $K_2Cr_2O_7$ + 0.100 M CH_3COOH

Asetik asidin ayrışma sabiti $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$.

4.4 0.010 M $K_2Cr_2O_7$ + 0.100 M CH_3COOH çözeltisinde aşağıdaki iyonların denge derişimlerini hesaplayınız.

a) CrO_4^{2-}

b) $Cr_2O_7^{2-}$

Pb^{2+} ve Ag^+ , kromat ve dikromat iyonlarıyla az çözünen bileşikler oluşturur.

Bu bileşiklerin çözünürlük çarpımları aşağıda verilmiştir.

$PbCrO_4$	$K_{s1} = 1.2 \times 10^{-14}$
Ag_2CrO_4	$K_{s2} = 1.3 \times 10^{-12}$
$Ag_2Cr_2O_7$	$K_{s3} = 1.1 \times 10^{-10}$

1.0×10^{-3} M $Pb(NO_3)_2$ ve 2.0×10^{-4} M $AgNO_3$ karışımının sulu çözeltisine, eşit hacimde, 0.200 M CH_3COOH içinde hazırlanmış 0.020 M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi eklenmiştir.

4.5 a) Pb^{2+} çöker mi?

b) Ag^+ çöker mi?

c) Böylece Pb^{2+} ve Ag^+ iyonlarının nicel olarak ayrılması sağlanır mı?

Çöktürülen iyonun çözeltide kalan derişimi 1×10^{-6} M'dan büyük değilse nicel çöktürme sağlanmış olur.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **4.1(a):** $K = 3.2 \times 10^{-8}$.
- **4.1(b):** $K = 4.4 \times 10^{13}$.
- **4.2(a):** Sağa, kromat yönüne.
- **4.2(b):** Sola, dikromat yönüne.
- **4.2(c):** Baryum kromat çöktüğü için sağa.
- **4.2(d):** Sağa; seyreltme pH'ı yükseltir ve kromun kromat hâlinde bulunan kesrini artırır.
- **4.3(a):** pH = 9.25.
- **4.3(b):** pH = 4.20.
- **4.3(c):** pH = 2.87.
- **4.4(a):** $[CrO_4^{2-}] = 3.0 \times 10^{-6}$ M.
- **4.4(b):** $[Cr_2O_7^{2-}] = 3.7 \times 10^{-3}$ M.
- **4.5(a):** Evet, kurşun(II) kromat, $PbCrO_4$, olarak.
- **4.5(b):** Hayır; ne gümüş kromat ne de gümüş dikromat çöker.

- **4.5(c):** Evet. Çöktürmenin çözelti dengeleri üzerindeki etkisi de hesaba katıldığında, çözeltide kalan $[Pb^{2+}] \approx 4.9 \times 10^{-9} M$ 'dir; gümüş çözünmüş hâlde kalır.

Çözüm

Derişimler ideal kabul edilir ve suyun aktivitesi bir alınır. Tüm logaritmalar on tabanındadır.

Aşağıda kullanılan molekül ve iyonların kimlikleri şunlardır:

Tür	Adı	SMILES
CrO_4^{2-}	Kromat iyonu	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
$HCrO_4^-$	Hidrojen kromat iyonu	<chem>O[Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
$Cr_2O_7^{2-}$	Dikromat iyonu	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
H^+	Sulu ortamdaki protonu temsil eden hidrojen iyonu	<chem>[H+]</chem>
OH^-	Hidroksit iyonu	<chem>[OH-]</chem>
H_2O	Su	<chem>O</chem>
CH_3COOH	Asetik asit	<chem>CC(=O)O</chem>
CH_3COO^-	Asetat iyonu	<chem>CC(=O)[O-]</chem>
K^+	Potasyum iyonu	<chem>[K+]</chem>
Ba^{2+}	Baryum(II) iyonu	<chem>[Ba+2]</chem>
Pb^{2+}	Kurşun(II) iyonu	<chem>[Pb+2]</chem>
Ag^+	Gümüş(I) iyonu	<chem>[Ag+]</chem>
Cl^-	Klorür iyonu	<chem>[Cl-]</chem>
NO_3^-	Nitrat iyonu	<chem>[O-][N+](=O)[O-]</chem>

Krom oksoanyonlarının SMILES gösterimleri, atomların bağlanma düzenini ve bağların yerleştirilmiş bir gösterimini belirtir. Her krom atomu, oksijen atomlarıyla tetrahedral koordinasyona sahiptir; dikromat, bir oksijen atomunu paylaşan iki tetrahedrondan oluşur. SMILES, bu geometrileri veya sulu ortamdaki proton solvatasyonunu belirtmez. Aşağıda noktayla ayrılmış tuz SMILES gösterimleri, kristal yapıyı değil, formül biriminin bileşimini belirtir.

Şu tanımları yapalım:

$$h = [H^+], \quad x = [HCrO_4^-], \quad y = [CrO_4^{2-}], \quad z = [Cr_2O_7^{2-}].$$

Verilen dengeler

$$HCrO_4^- \rightleftharpoons H^+ + CrO_4^{2-}, \quad K_1 = \frac{hy}{x} = 10^{-6.50} = 3.1623 \times 10^{-7},$$

ve

$$2 HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O, \quad K_2 = \frac{z}{x^2} = 10^{1.36} = 22.9087$$

şeklinde.

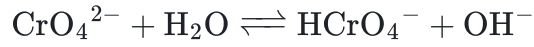
Krom denkleği

$$C_{\text{Cr}} = x + y + 2z,$$

şeklindedir; burada C_{Cr} , litre başına krom atomlarının mol sayısını ifade eder.

4.1(a)

İstenen tepkime



şeklindedir.

Verilen ilk dengenin tersi ile



toplandığında

$$K_b = \frac{K_w}{K_1} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{10^{-6.50}} = 10^{-7.50}$$

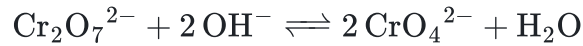
elde edilir.

Böylece

$$\boxed{K_b = 3.2 \times 10^{-8}}.$$

4.1(b)

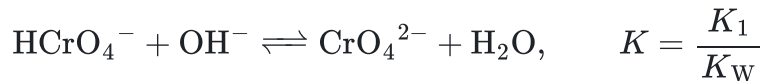
İstenen tepkime



şeklindedir.



tepkimesini,



tepkimesinin iki katıyla birleştirelim.

Dolayısıyla

$$K = \frac{1}{K_2} \left(\frac{K_1}{K_w} \right)^2,$$

buradan

$$\log K = -1.36 + 2(-6.50 + 14.00) = 13.64,$$

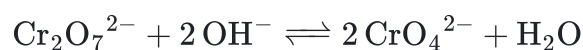
ve

$$\boxed{K = 4.4 \times 10^{13}}.$$

4.2(a)

Yönler, **4.1(b)**'de yazılan tepkimeye göreler.

Potasyum hidroksit eklenmesi $[\text{OH}^-]$ 'yi artırarak



dengeğini **sağ**a kaydırır.

4.2(b)

Hidroklorik asit, hidroksiti tüketen hidrojen iyonları sağlar:



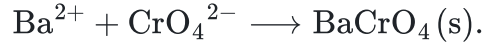
Denge **sol**a kayar. Dengenin asit etkisiyle ilerleyen biçimi



şeklindedir.

4.2(c)

Baryum iyonları, kromatı çöktürerek çözeltiden uzaklaştırır:



Katı, **baryum kromat**, $[\text{Ba}+2] \cdot [\text{O}-] [\text{Cr}] (=0) (=0) [\text{O}-]$, bileşmiştir.

Kromatın uzaklaştırılması dengeyi **sağ**a kaydırır. Baryum dikromat için belirtilen çözünürlük, bu değerlendirmede yarışan bir dikromat çökmesini dışlar.

4.2(d)

Seyreltme dengeyi **sağ**a kaydırır.

Potasyum dikromat çözeltisi asidiktir. Seyreltme h 'yi azaltır, pH'ı yükseltir ve dolayısıyla

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_W}{h}$$

değerini artırır.

Bu sonuç, birbirine bağlı denkliklerden doğrudan da kontrol edilebilir. Yalnızca potasyum dikromat içeren bir çözelti için

$$[\text{K}^+] = C_{\text{Cr}} = x + y + 2z.$$

Elektriksel nötrlük koşulu

$$[\text{K}^+] + h = x + 2y + 2z + [\text{OH}^-],$$

bağıntısını verir; buradan

$$h = y + \frac{K_W}{h}.$$

Böylece $y = h - K_W/h$ olur. Krom denkliği,

$$x = \frac{hy}{K_1}, \quad z = K_2x^2,$$

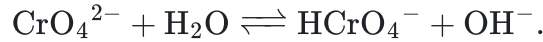
bağıntılarıyla birlikte, C_{Cr} 'nin azalmasının h ve y 'yi azalttığını gösterir. Bununla birlikte,

$$\frac{y}{z} = \frac{K_1^2}{K_2h^2y}$$

artar. Dolayısıyla kromatın dikromata oranı yükselir. Seyreltme, kromatın mutlak derişimini azaltırken toplam krom içindeki kesrini artırır.

4.3(a)

0.010 M potasyum kromat için hidroliz, yaklaşık olarak eşit derişimlerde hidrojen kromat ve hidroksit oluşturur:



$t = [\text{OH}^-]$ olsun. Başlangıçta hidrolizden kaynaklanan küçük derişim azalmasını ihmal edersek,

$$K_b \simeq \frac{t^2}{0.010}.$$

Dolayısıyla

$$t \simeq \sqrt{(3.1623 \times 10^{-8})(0.010)} = 1.78 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

Bunun sonucunda,

$$\text{pOH} = 4.75, \quad \boxed{\text{pH} = 9.25}.$$

Hidrolize uğrayan kesir yalnızca yaklaşık 0.18%'tir. Ayrıca,

$$z \simeq K_2 t^2 \approx 7.2 \times 10^{-9} \text{ M},$$

olduğundan burada dikromat oluşumu ihmal edilebilir. Tüm denkliklerin çözülmesi $\text{pH} = 9.2498$ sonucunu verir.

4.3(b)

0.010 M potasyum dikromat için

$$C_{\text{Cr}} = 0.020 \text{ M}.$$

4.2(d)'de gösterildiği gibi,

$$h = y + [\text{OH}^-] \simeq y.$$

Dolayısıyla asit dengesi

$$h^2 \simeq K_1 x$$

bağıntısını verir.

y , toplam krom derişimine göre küçük olduğundan önce

$$x + 2K_2 x^2 \simeq 0.020$$

denklemini çözelim. Pozitif kök

$$x \simeq \frac{\sqrt{1 + 8K_2(0.020)} - 1}{4K_2} = 1.2658 \times 10^{-2} \text{ M}$$

olur.

Buradan

$$h \simeq \sqrt{(3.1623 \times 10^{-7})(1.2658 \times 10^{-2})} = 6.33 \times 10^{-5} \text{ M},$$

ve

$$\boxed{\text{pH} = 4.20}.$$

Denkliklerde tüm türler hesaba katıldığında $h = 6.3196 \times 10^{-5} \text{ M}$ ve $\text{pH} = 4.1993$ elde edilir.

4.3(c)

Asetik asit şu denkleme göre ayrışır:



Toplam derişimi $C_A = 0.100 \text{ M}$ olduğundan

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_a C_A}{K_a + h}.$$

Krom ve potasyum derişimleri

$$C_{\text{Cr}} = [\text{K}^+] = 0.020 \text{ M}$$

olarak kalır. Bunların kütle ve yük denklıkları birleştirildiğinde

$$h = y + [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \frac{K_W}{h}$$

elde edilir.

Alışıl gelmiş zayıf asit yaklaşımı

$$h \simeq \sqrt{K_a C_A} = \sqrt{(1.8 \times 10^{-5})(0.100)} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ M}$$

sonucunu verir.

Kromun türler arasındaki dağılımını da içeren bir kontrol için

$$x + \frac{K_1 x}{h} + 2K_2 x^2 = 0.020,$$
$$h = \frac{K_1 x}{h} + \frac{K_a(0.100)}{K_a + h} + \frac{K_W}{h}$$

denklemlerini çözelim.

Bunlardan

$$h = 1.33418 \times 10^{-3} \text{ M}, \quad x = 1.26570 \times 10^{-2} \text{ M},$$

ve dolayısıyla

$$\boxed{\text{pH} = 2.87}$$

elde edilir.

4.4(a)

4.3(c)'deki denge değerleri kullanıldığında,

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_1 x}{h} = \frac{(3.1623 \times 10^{-7})(1.26570 \times 10^{-2})}{1.33418 \times 10^{-3}}.$$

Böylece

$$\boxed{[\text{CrO}_4^{2-}] = 3.0 \times 10^{-6} \text{ M}}.$$

4.4(b)

Benzer şekilde,

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = K_2 x^2 = 22.9087(1.26570 \times 10^{-2})^2 = 3.66998 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Böylece

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3.7 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

4.5(a)

Eşit hacimlerin karıştırılması, her analitik derişimi yarıya indirir. Çökelmeden önce,

$$[\text{Pb}^{2+}]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}, \quad [\text{Ag}^+]_0 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

Dikromat ve asetik asidin formal derişimleri sırasıyla 0.010 M ve 0.100 M olur ve 4.4'teki değerlerle örtüşür.

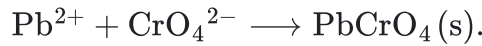
Kurşun kromat için başlangıçtaki iyonlar çarpımı

$$Q_{\text{Pb}} = [\text{Pb}^{2+}]_0[\text{CrO}_4^{2-}] = (5.0 \times 10^{-4})(3.0 \times 10^{-6}) = 1.5 \times 10^{-9}$$

olur.

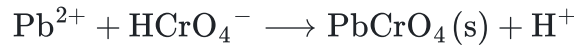
$$Q_{\text{Pb}} \gg K_{s1} = 1.2 \times 10^{-14},$$

olduğundan **kurşun çöker:**



Katı, **kurşun(II) kromat**, $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{O}^-] [\text{Cr}] (=0) (=0) [\text{O}^-]$, bileşimidir.

Krom dengeleri, kromat tüketildikçe yeniden kromat oluşmasını sağlar. Örneğin, hidrojen kromatın kullanıldığı net tepkime



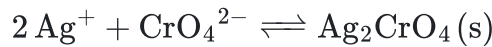
şeklindedir.

4.5(b)

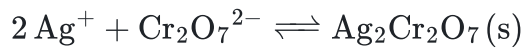
Olası iki gümüş çökeltisi şunlardır:

- **Gümüş(I) kromat**, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{Cr}] (=0) (=0) [\text{O}^-]$.
- **Gümüş(II) dikromat**, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{Cr}] (=0) (=0) \text{O} [\text{Cr}] (=0) (=0) [\text{O}^-]$.

Bunların çökelme dengeleri



ve



şeklindedir.

Gümüş kromat için,

$$Q_{\text{Ag,Cr}} = [\text{Ag}^+]_0^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (1.0 \times 10^{-4})^2(3.0 \times 10^{-6}) = 3.0 \times 10^{-14} < 1.3 \times 10^{-12}.$$

Gümüş dikromat için,

$$Q_{\text{Ag,Di}} = [\text{Ag}^+]_0^2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = (1.0 \times 10^{-4})^2(3.670 \times 10^{-3}) = 3.67 \times 10^{-11} < 1.1 \times 10^{-10}.$$

Dolayısıyla **gümüş tuzlarının hiçbirisi çökmez**. Aşağıdaki son denge kontrolü, kurşun çöktükten sonra da bunu doğrular.

4.5(c)

Reaktifin fazlalıkta olduğu yaklaşımı kullanıldığında, çözeltide kalan kurşun derişimi

$$[\text{Pb}^{2+}] \simeq \frac{K_{s1}}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{1.2 \times 10^{-14}}{3.0 \times 10^{-6}} = 4.0 \times 10^{-9} \text{ M}$$

olur. Bu değer, gerekli $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ sınırının zaten çok altındadır.

Daha kapsamlı bir kontrol için hem kromun uzaklaşmasını hem de çökelme sırasında açığa çıkan asitliği hesaba katalım.

$$p = [\text{Pb}^{2+}], \quad s = 5.0 \times 10^{-4} - p,$$

olsun; burada s , litre başına çöken kurşun kromat miktarıdır.

Son krom denklığı ve kurşunun çözünürlük koşulu

$$x + y + 2z = 0.020 - s, \quad py = K_{s1}$$

şeklindedir. Seyirci iyonlar da hesaba katıldığında elektriksel nötrlük koşulu

$$h = s + y + \frac{K_a(0.100)}{K_a + h} + \frac{K_w}{h}$$

bağıntısını verir.

$y = K_1 x/h$ ve $z = K_2 x^2$ ile birlikte bu denklemler

$$h = 1.609 \times 10^{-3} \text{ M}, \\ y = 2.442 \times 10^{-6} \text{ M}, \quad z = 3.536 \times 10^{-3} \text{ M},$$

ve

$$p = 4.9 \times 10^{-9} \text{ M} < 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

sonuçlarını verir.

Gümüş derişimi $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ olarak kalırken, son iyonlar çarpımları

$$Q_{\text{Ag,Cr}} = 2.44 \times 10^{-14} < K_{s2}, \quad Q_{\text{Ag,Di}} = 3.54 \times 10^{-11} < K_{s3}$$

olur.

Dolayısıyla **kurşun nicel olarak çökerken gümüş çözünmüş hâlde kalır** ve belirtilen ayırma sağlanır.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Demir ve siyanür komplekslerinin potansiyometrisi ve spektrofotometrisi

Potansiyometrik ve spektrofotometrik yöntemler, çözeltideki denge derişimlerinin ve denge sabitlerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılır. Birden fazla türün eş zamanlı olarak belirlenmesini sağlamak için her iki yöntem sıklıkla birlikte kullanılır.

I çözeltisi, FeCl_2 (aq) ve FeCl_3 (aq) karışımı; II çözeltisi ise $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ karışımı içerir. Demir içeren türlerin derişimleri, $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}} = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_{\text{II}}$ ve $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}} = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]_{\text{II}}$ bağıntılarını sağlar. I çözeltisine daldırılan platin elektrodun potansiyeli

0.652 V iken II çözeltisine daldırılan platin elektrodun potansiyeli 0.242 V'tur. II çözeltisinin I çözeltisine göre 420 nm'de ölçülen geçirgenliği %10.7'dir (optik yol uzunluğu $l = 5.02$ mm). $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ve $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ kompleksleri 420 nm'de ışığı soğurmaz.

Bu dalga boyundaki molar soğurma katsayısı $\epsilon([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]) = 1100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'dir.

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ için standart redoks potansiyeli 0.771 V'tur.

Nernst denkleminde logaritmanın önündeki katsayı 0.0590'dır.

5.1 Aşağıdaki çözeltilerin redoks sistemleri için Nernst denklemlerini yazınız:

- a) I çözeltisi,
- b) II çözeltisi.

5.2 Nernst denkleminde logaritmanın önündeki 0.0590 katsayısının birimi nedir?

5.3 Kararlılık sabitlerinin $\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ oranını hesaplayınız.

5.4 Aşağıdaki fiziksel büyüklüklerin alabileceği değerlerin mutlak aralığı nedir?

- a) geçirgenlik T ;
- b) absorbans A .

5.5 Lambert-Beer yasasını sağlayan aşağıdaki büyüklüklerin derişime bağlı değişim grafiklerini çizin:

- a) absorbans A ;
- b) geçirgenlik T ;
- c) molar soğurma katsayısı ϵ .

5.6 Aşağıdaki derişimleri hesaplayınız:

- a) I çözeltisindeki Fe^{2+} ;
- b) II çözeltisindeki Fe^{3+} .

5.7 I ve II çözeltilerinin karıştırılması koyu mavi bir renk oluşturur. Bu renk hangi türün karakteristik özelliğidir? Tepkime denklemini yazınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **5.1(a)**

$$E_I = 0.771 \text{ V} + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[\text{Fe}^{3+}]_I}{[\text{Fe}^{2+}]_I}.$$

- **5.1(b)**

$$E_{II} = E_{\text{CN}}^{\circ} + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]_{II}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_{II}}, \quad E_{\text{CN}}^{\circ} = 0.361 \text{ V}.$$

- **5.2** Volt, V.

- **5.3**

$$\frac{\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} = 8.90 \times 10^6.$$

- **5.4(a)** $0 \leq T \leq 1$ veya 0% ile 100% arası.
- **5.4(b)** $0 \leq A < \infty$; $T \rightarrow 0^+$ iken $A \rightarrow +\infty$.
- **5.5(a)** $A = \varepsilon l c$: orijinden geçen, eğimi εl olan bir doğru.
- **5.5(b)** $T = 10^{-\varepsilon l c}$: $T = 1$ 'den başlayıp sıfıra yaklaşan, azalan ve yukarı doğru dışbükey bir üstel eğri.
- **5.5(c)** ε derişimden bağımsızdır: yatay bir doğru.
- **5.6(a)**

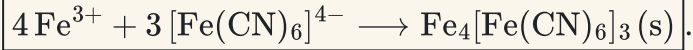
$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}} = 0.183 \text{ M}.$$

- **5.6(b)** Belirlenen ferrisiyanür derişimi

$$[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]_{\text{II}} = 1.76 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Bu, **ferrisiyanür içinde bağılı bulunan** demir(III)'ün derişimidir. Sorunun ifadesi tam anlamıyla alındığında, serbest $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{II}}$ derişimi verilen verilerden belirlenemez.

- **5.7** Geleneksel olarak $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ile gösterilen Prusya mavisi, demir(III) heksasiyanidoferrat(II):



Çözüm

10 tabanında logaritmalar ve soruda amaçlandığı üzere Nernst denkleminin derişim cinsinden biçimi kullanılmalıdır. Sulu çözeltide Fe^{2+} ve Fe^{3+} kısa gösterimleri, hidratlanmış iyonları belirtir.

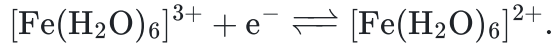
Aşağıda kullanılan türlerin adları ve SMILES gösterimleri şunlardır:

Tür	Adı	SMILES
Fe^{2+}	Demir(II) iyonu	[Fe+2]
Fe^{3+}	Demir(III) iyonu	[Fe+3]
H_2O	Su	O
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Heksaakvademir(II) iyonu	[Fe+2](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Heksaakvademir(III) iyonu	[Fe+3](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])
CN^-	Siyanür iyonu	[C-]#N
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Heksasiyanidoferrat(II), ferrosiyanür	[Fe+2](<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Heksasiyanidoferrat(III), ferrisiyanür	[Fe+3](<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)

Bu koordinasyon SMILES gösterimleri, koordinatif bağ oklarını kullanır. Koordinasyon sayısı altı olan kompleksler oktahedraldir; siyanür ligandları merkezdeki demire karbon üzerinden bağlanır. Verilen SMILES gösterimleri oktahedral geometriyi belirtmez.

5.1 — Nernst denklemleri

(a) I çözeltisi. İndirgenme yarı tepkimesi şöyledir:

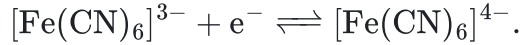


Bir elektron aktarıldığından

$$E_I = E_{\text{aq}}^\circ + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[\text{Fe}^{3+}]_I}{[\text{Fe}^{2+}]_I},$$

burada $E_{\text{aq}}^\circ = 0.771 \text{ V}$ 'tur.

(b) II çözeltisi. İlgili yarı tepkime şöyledir:



Dolayısıyla,

$$E_{\text{II}} = E_{\text{CN}}^\circ + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]_{\text{II}}}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]_{\text{II}}}.$$

Verilen derişim eşitlikleri, iki sistemdeki yükseltgenmiş tür derişiminin indirgenmiş tür derişimine oranlarını eşit kılar. İki Nernst denklemi birbirinden çıkarıldığında

$$E_I - E_{\text{II}} = E_{\text{aq}}^\circ - E_{\text{CN}}^\circ,$$

dolayısıyla

$$E_{\text{CN}}^\circ = 0.771 - (0.652 - 0.242) = \boxed{0.361 \text{ V}}.$$

5.2 — Logaritmanın önündeki katsayının birimi

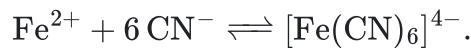
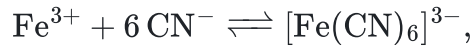
Logaritma boyutsuzdur; bu nedenle katsayısının birimi elektrot potansiyelininkiyle aynı, yani **volt** olmalıdır.

Eşdeğer biçimde, bir elektronlu bir tepkime için katsayı $2.303RT/F$ 'dir ve birimi şöyledir:

$$\frac{\text{J mol}^{-1}}{\text{C mol}^{-1}} = \text{J C}^{-1} = \text{V}.$$

5.3 — Kararlılık sabitlerinin oranı

Sulu iyonların kısa gösterimleri kullanıldığında, kompleks oluşum dengeleri şöyledir:



Bunların toplam oluşum sabitlerini şöyle tanımlayalım:

$$\beta_{\text{III}} = \frac{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}, \quad \beta_{\text{II}} = \frac{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}.$$

Oran alınıp yeniden düzenlendiğinde

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]} \frac{\beta_{\text{II}}}{\beta_{\text{III}}}.$$

Bu ifade akva iyonlarının Nernst denkleminde yerine konulduğunda

$$E_{\text{CN}}^\circ = E_{\text{aq}}^\circ - (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{\beta_{\text{III}}}{\beta_{\text{II}}}.$$

Bunun sonucunda,

$$\log_{10} \frac{\beta_{\text{III}}}{\beta_{\text{II}}} = \frac{0.771 - 0.361}{0.0590} = 6.94915,$$

ve

$$\boxed{\frac{\beta_{\text{III}}}{\beta_{\text{II}}} = 8.90 \times 10^6}.$$

Böylece siyanür, demir(III)'ü serbest sulu iyonuna kıyasla, demir(II)'ye göre çok daha güçlü biçimde kararlı kılar ve kompleksleşmiş çiftin indirgenme potansiyelini düşürür.

5.4 — Geçirgenlik ve absorbansın değer aralıkları

(a) Geçirgenlik, geçen ışık şiddetinin gelen ışık şiddetine oranıdır:

$$T = \frac{I}{I_0}.$$

Işığı soğuran bir numune için,

$$\boxed{0 \leq T \leq 1}.$$

Uç değerler, ışığın tamamen zayıflatılmasına ve tamamen geçirilmesine karşılık gelir.

(b) Absorbans şöyledir:

$$A = -\log_{10} T.$$

Buna göre $T = 1$ için $A = 0$ olur ve T sıfıra yaklaştıkça A sınırsız biçimde artar:

$$\boxed{0 \leq A < \infty}.$$

Geçirgenlik tam olarak sıfır olduğunda, absorbans limit anlamında sonsuzdur.

5.5 — Derişime bağlı değişim grafikleri

Sabit dalga boyunda ve optik yol uzunluğunda Lambert-Beer yasası şöyledir:

$$A = \epsilon l c, \quad T = 10^{-A} = 10^{-\epsilon l c}.$$

Her grafik için yatay eksene derişimi, c , yerleştiriniz.

(a) **Absorbans.** Düşey eksen boyutsuz A 'dır. $(0, 0)$ noktasından geçen, ϵl eğimiyle artan bir doğru çiziniz.

(b) **Geçirgenlik.** Düşey eksen, kesir veya yüzde olarak ifade edilen T 'dir. $(0, 1)$ veya $(0, 100\%)$ noktasından başlayan, düzgün ve azalan bir eğri çiziniz. Eğri yukarı doğru dışbükeydir ve sonlu bir derişimde sıfıra ulaşmadan $T = 0$ 'a asimptotik olarak yaklaşır.

(c) **Molar soğurma katsayısı.** Düşey eksen, $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ biriminde ϵ 'dur. Lambert-Beer yasasının geçerli olduğu koşullarda ϵ derişimden bağımsız olduğu için yatay bir doğru çiziniz. Ferrisiyanür için 420 nm 'de bu doğru şu değerdedir:

$$\epsilon = 1100 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}.$$

5.6 — Derişimler

Belirtilen dalga boyunda yalnızca ferrisiyanür soğurma yapar. Bu nedenle I çözeltisi, belirtilen varsayımlar altında soğurma yapmayan bir referans sağlar.

Deneysel büyüklükleri dönüştürelim:

$$T = \frac{10.7}{100} = 0.107, \quad l = 5.02 \text{ mm} = 0.502 \text{ cm}.$$

Absorbans şöyledir:

$$A = -\log_{10}(0.107) = 0.970616.$$

Böylece ferrisiyanür derişimi

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]_{\text{II}} = \frac{A}{\epsilon l} = \frac{0.970616}{(1100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})(0.502 \text{ cm})} = 1.75773 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Verilen eşitlik uyarınca,

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}} = 1.75773 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

(a) I çözeltisindeki demir(II). Bu çözeltinin Nernst denkleminde

$$\log_{10} \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}}} = \frac{0.652 - 0.771}{0.0590} = -2.01695,$$

dolayısıyla

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}}} = 9.61725 \times 10^{-3}.$$

Buna göre,

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}} = \frac{1.75773 \times 10^{-3} \text{ M}}{9.61725 \times 10^{-3}} = 0.182768 \text{ M},$$

veya

$$\boxed{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}} = 0.183 \text{ M}}.$$

(b) II çözeltisindeki demir(III). Her ferrisiyanür iyonu bir demir(III) merkezi içerir. Dolayısıyla ferrisiyanür içinde bulunan demir(III)'ün derişimi şöyledir:

$$\boxed{1.76 \times 10^{-3} \text{ M}}.$$

Ancak bu, sulu çözeltideki serbest Fe^{3+} derişimi değildir. Basılı sorunun ifadesi tam anlamıyla alındığında, verilenler yetersizdir. II çözeltisinin potansiyeli yalnızca serbest iyonların derişim oranını belirler:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{II}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{II}}} = 10^{(0.242 - 0.771)/0.0590} = 1.08 \times 10^{-9}.$$

Serbest iyon derişimlerinden hiçbirisi bağımsız olarak belirtilmemiştir. Verilen eşitlik, $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}}$ 'i II çözeltisindeki **ferrosiyanür** ile ilişkilendirir; serbest $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{II}}$ ile değil. Bu serbest iyon derişimlerini belirlemek için, ligand dengelerine ilişkin yeterli bilgiyle birlikte bir kompleks oluşum sabitinin mutlak değeri gerekli olacaktır.

"II çözeltisi" ifadesiyle "I çözeltisi" kastedilmişse, istenen serbest demir(III) derişimi de $1.76 \times 10^{-3} \text{ M}$ olacaktır.

6.7 A ve B bileşikler bromla tepkimeye girer. Bu tepkimelerin ürünlerinden biri apolar (bu molekülün dipol momentini pratik olarak sıfıra eşittir) ve optikçe inaktiftir. Bu ürünün stereokimyasal formülünü çizin ve oluşum tepkimesini yazınız. Bu moleküldeki kiral atomların (varsa) mutlak konfigürasyonlarını belirleyiniz ve bunları *R*, *S* adlandırmasına göre *R* veya *S* harfleriyle işaretleyiniz.

Alkenler, peroksoasitlerle tepkimeye girerken çift bağa oksijen katılmasıyla oksijen içeren üç üyeli bir halka oluşturur. Bu epoksidasyon tepkimesi yüksek derecede stereospesifiktir ve oksijen atomunun bağlandığı bağdaki sübstitüentlerin birbirlerine göre konumlarını korur.

A bileşiğinin peroksoasetik asitle epoksidasyonu tek bir K bileşiği verir. Aynı koşullarda B, L1 ve L2 izomerlerinin bir karışımını verir (oran 1:1'dir).

6.8 K bileşiği optikçe aktif midir? K'nin stereokimyasal formülünü çizin. L1 ve L2 bileşikler ayrı ayrı optikçe aktif midir? L1 ve L2'nin stereokimyasal formüllerini çizin.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **6.1:** C_nH_{2n} . A ve B için $n = 10$.
- **6.2:** D, **2,2-dimetilpropanoik asittir (pivalik asit)**, $(CH_3)_3CCOOH$. Sulu çözeltideki nötr moleküler biçimi $CC(C)(C)C(=O)O$ şeklindedir. Buharda, karşılıklı iki $O-H \cdots O=C$ hidrojen bağı içeren **hidrojen bağı halkalı bir dimer**, $CC(C)(C)C(=O)O \cdot CC(C)(C)C(=O)O$, oluşturur. Bu hidrojen bağları, bileşenleri noktayla ayrılmış SMILES gösteriminde kodlanmamıştır.
- **6.3:** C, **2,2-dimetilpropanaldir (pivalaldehit)**, $(CH_3)_3CCHO$; molekül formülü $C_5H_{10}O$, SMILES gösterimi $CC(C)(C)C=O$ şeklindedir.
- **6.4:**
A: (3Z)-2,2,5,5-tetrametilheks-3-en, $CC(C)(C)/C=C \backslash C(C)(C)C$; iki tert-bütill grubu çift bağın aynı tarafındadır.
B: (3E)-2,2,5,5-tetrametilheks-3-en, $CC(C)(C)/C=C/C(C)(C)C$; iki tert-bütill grubu karşı taraflardadır.
- **6.5(a):** A veya B'nin indirgemeli ozonolizi, **alken molekülü başına iki C molekülü** verir. C'nin yükseltgenmesi D'yi verir. Denkleştirilmiş tepkime denklemleri aşağıda verilmiştir.
- **6.5(b):** Sin dihidroksilasyon şu ürünleri verir:

F: A'dan elde edilen **mezo-(3R,4S)-2,2,5,5-tetrametilheksan-3,4-diol**, $CC(C)(C)[C@H](O)[C@@H](O)C(C)(C)C$.

G1: **(3R,4R)-2,2,5,5-tetrametilheksan-3,4-diol**, $CC(C)(C)[C@H](O)[C@H](O)C(C)(C)C$.

G2: **(3S,4S)-2,2,5,5-tetrametilheksan-3,4-diol**, $CC(C)(C)[C@H](O)[C@@H](O)C(C)(C)C$.

B, G1 ve G2'yi **1:1 oranında rasemik bir karışım** olarak verir.

• 6.6:

H1: (4R,5R)-4,5-di-tert-bütil-2,2-dimetil-1,3-dioksolan, CC1(C)O[C@H](C(C)(C)C)[C@@H](C(C)(C)C)O1.

H2: (4S,5S)-4,5-di-tert-bütil-2,2-dimetil-1,3-dioksolan, CC1(C)O[C@@H](C(C)(C)C)[C@H](C(C)(C)C)O1.

Bunlar, iki tert-bütil grubunun **trans** konumda olduğu enantiyomerik halkalı asetallerdir.

- 6.7: B'nin anti bromlanması **mezo-(3R,4S)-3,4-dibromo-2,2,5,5-tetrametilheksan**, CC(C)(C)[C@@H](Br)[C@H](Br)C(C)(C)C, verir. Bu bileşik optikçe inaktiftir. Özdeş grupların her bir çiftinin anti konumda olduğu şaşkırtmalı konformasyonu bir inversiyon merkezine sahiptir ve simetri gereği dipol momenti sıfırdır.

• 6.8:

K: mezo-(2R,3S)-2,3-di-tert-bütiloksiran, CC(C)(C)[C@H]1O[C@H]1C(C)(C)C. Tert-bütil grupları **cis** konumdadır; bileşik **optikçe inaktiftir**.

L1: (2R,3R)-2,3-di-tert-bütiloksiran, CC(C)(C)[C@H]1O[C@@H]1C(C)(C)C.

L2: (2S,3S)-2,3-di-tert-bütiloksiran, CC(C)(C)[C@@H]1O[C@H]1C(C)(C)C.

L1 ve L2'nin tert-bütil grupları **trans** konumdadır. Her saf enantiyomer optikçe aktiftir; 1:1 oranındaki karışımları optikçe inaktiftir.

Çözüm

G1/G2 ve L1/L2 etiketleri burada belirtilen enantiyomerlere atanmıştır. H1 ve H2 kendi diolleriyle eşleşmeye devam ettiği sürece, herhangi bir çift içindeki etiketlerin yer değiştirmesi de aynı derecede geçerlidir.

6.1 — Genel formül

C_xH_y formülündeki bir hidrokarbon için, alışlagelen 12 ve 1 atom kütleleri kullanıldığında,

$$\frac{12x}{12x + y} = 0.857, \quad \frac{y}{x} = 12 \left(\frac{1}{0.857} - 1 \right) \simeq 2.00.$$

Dolayısıyla basit formül CH_2 , genel molekül formülü ise

$$\boxed{C_nH_{2n}}.$$

Doymamışlık derecesi

$$DBE = \frac{2n + 2 - 2n}{2} = 1.$$

Ozonoliz, bu doymamışlığın bir karbon–karbon çift bağı olduğunu ortaya koyar.

6.2 — D'nin belirlenmesi ve yapıları

Normal koşullarda ideal gazın molar hacmi yaklaşık $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 'dir. Bu nedenle buhar taneciklerinin görünür molar kütlesi

$$\begin{aligned} M_{\text{buhar}} &= \rho V_m \\ &= (9.1 \text{ g dm}^{-3})(22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}) \\ &= 203.84 \text{ g mol}^{-1} \simeq 2.0 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Karboksilik asitler buhar fazında iki hidrojen bağı aracılığıyla birleşerek halkalı dimerler oluşturur. Buhardaki türün bu dimer olduğu kabul edildiğinde monomerin molar kütlesi yaklaşık 102 g mol^{-1} bulunur.

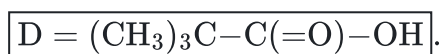
Başlangıçtaki hidrokarbonlar açık zincirli monoalkenler olduğundan, aldehit türündeki ozonoliz ürününden oluşan asit, genel formülü $C_mH_{2m}O_2$ olan doymuş bir monokarboksilik asittir. Dolayısıyla,

$$M_D = (14m + 32) \text{ g mol}^{-1},$$

ve

$$14m + 32 \simeq \frac{204}{2} = 102, \quad m = 5.$$

Böylece D'nin molekül formülü $C_5H_{10}O_2$ 'dir. On hidrojen atomunun dokuzu metil gruplarına ait olmalıdır. Bu dokuz hidrojen, tümü karboksil karbonu dışındaki kalan karbona bağlı olan üç metil grubu oluşturur:



Bu bileşik **2,2-dimetilpropanoik asittir**, CC(C)(C)C(=O)O.

Önerilen dimerin molar kütlesi 204 g mol^{-1} olup buradan

$$\rho_{\text{hesaplanan}} = \frac{204 \text{ g mol}^{-1}}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 9.11 \text{ g dm}^{-3} \simeq 9.1 \text{ g dm}^{-3},$$

elde edilir; bu değer verilen yoğunlukla uyumludur.

İstenen çizimler için:

- **Sulu çözelti:** çözücüyle çevrelenmiş bir $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ birimi çiziniz. Olağan zayıf asit iyonlaşması da gerçekleşir:

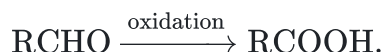


İyonlar **2,2-dimetilpropanoat (pivalat)**, CC(C)(C)C(=O)[O-], ve **hidronyum**, [OH3+]; su ise O şeklindedir.

- **Buhar:** karboksil grupları birbirine bakacak şekilde iki asit molekülü çiziniz. Her hidroksil hidrojeni diğer molekülün karbonil oksijenine yönelir. Karşılıklı iki hidrojen bağı, iki hidrojen atomu da sayıldığında sekiz üyeli, hidrojen bağlı bir halka oluşturur; tert-bütıl grupları dışa yönelir. Dimerin SMILES gösterimi CC(C)(C)C(=O)O.CC(C)(C)C(=O)O şeklindedir. Bu gösterim iki moleküler bileşeni temsil eder, ancak hidrojen bağlarını veya konformasyonlarını kodlamaz.

6.3 — C'nin belirlenmesi

Bir aldehidin yükseltgenmesi, karbon iskeletini korurken aldehit hidrojeninin yerine bir hidroksil grubu getirir:

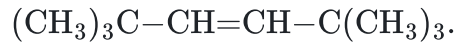


Bu nedenle C, **2,2-dimetilpropanaldır**, CC(C)(C)C=O:



6.4 — A ve B'nin belirlenmesi

İndirgemeli ozonoliz, her alken karbonunu bir karbonil karbonuna dönüştürür. Tek organik ürün $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ olduğundan, başlangıçtaki alken karbonlarının her biri bir hidrojen ve bir tert-bütil grubu taşımaktadır:



Molekül formülü $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ olup şu değerle uyumludur:

$$100 \frac{10(12)}{10(12) + 20(1)} = 85.7\%.$$

Soğuk, nötr permanganat iki hidroksil grubunu **sin**, yani çift bağın aynı yüzünden katar.

Bu simetrik alken için:

- **cis**, yani *Z* izomeri, tek bir mezo diol verir.
- **trans**, yani *E* izomeri, *R, R* ve *S, S* diollerini eşit miktarlarda verir.

Dolayısıyla

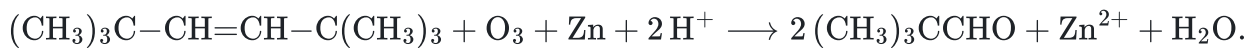
$$\boxed{\mathbf{A} = \mathbf{Z}, \quad \mathbf{B} = \mathbf{E}}.$$

A, **(3Z)-2,2,5,5-tetrametilheks-3-en**, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})/\text{C}=\text{C}\backslash\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C}$; B ise **(3E)-2,2,5,5-tetrametilheks-3-en**, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})/\text{C}=\text{C}/\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C}$ bileşiğidir.

A'yı çizmek için tert-bütil gruplarını çift bağın aynı tarafına, hidrojenleri ise diğer tarafına yerleştiriniz. B için tert-bütil gruplarını karşı taraflara yerleştiriniz. A'nın daha yüksek reaktivitesi, iki hacimli grubunun çift bağın aynı tarafında bulunmasının neden olduğu sterik gerilimle uyumludur.

6.5(a) — C ve D'ye dönüşüm

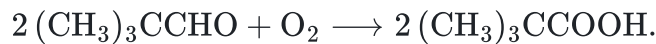
Çinko/asit ile son işlemi de içeren indirgemeli ozonolizin denkleştirilmiş net iyon denklemi şöyledir:



Bu denklem hem A hem de B için geçerlidir. Her alken molekülü **birbirinin aynısı iki C molekülü** verir.

Bu denklemdeki küçük türler **ozon**, $\text{O}=[\text{O}^+][\text{O}^-]$; **çinko**, $[\text{Zn}]$; **hidrojen iyonu**, $[\text{H}^+]$; **çinko(II) iyonu**, $[\text{Zn}^{2+}]$; ve **su**, H_2O şeklindedir.

C'yi D'ye dönüştürmek için kullanılan yükseltgen belirtilmemiştir. Toplam yükseltgenme stokiyometrisini ifade etmek için **dioksijen**, $\text{O}=\text{O}$, kullanıldığında

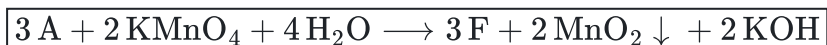


Böylece aldehit C, karbon iskeleti değişmeden pivalik asit D'ye yükseltgenir.

6.5(b) — F, G1 ve G2'nin oluşumu

Soğuk, nötr permanganat, mangan içeren halkalı bir ara ürünün oluşumunu izleyen hidroliz yoluyla, sin katılma sonucu bir visinal diol oluşturur.

Burada A ve B'nin formülü $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$, F, G1 ve G2'nin her birinin formülü ise $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$ 'dir. Bu bileşik etiketleriyle denkleştirilmiş tepkime denklemleri şöyledir:

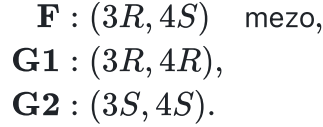


ve



İnorganik türler **potasyum permanganat**, $[\text{K}^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{Mn}] (= \text{O}) (= \text{O}) = \text{O}$; **mangan(IV) oksit**, $[\text{Mn}^{+4}] \cdot [\text{O}^{2-}] \cdot [\text{O}^{2-}]$; ve **potasyum hidroksit**, $[\text{K}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ şeklindedir. Bu iyonik SMILES gösterimleri, kristal yapılar yerine formül birimlerini temsil eder.

Konfigürasyonlar şöyledir:



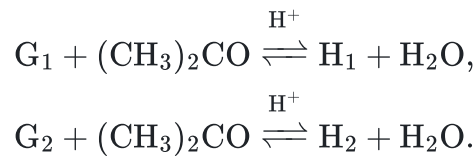
Kesin Fischer izdüşümleri için tert-bütil–C3–C4–tert-bütil dizisini, düşey bağlar gözlemciden uzağa yönelmiş olacak şekilde düşey yerleştiriniz:

- **F**: her iki hidroksil grubu solda, her iki hidrojen sağda.
- **G1**: C3'teki hidroksil grubu solda, C4'teki hidroksil grubu sağda.
- **G2**: C3'teki hidroksil grubu sağda, C4'teki hidroksil grubu solda.

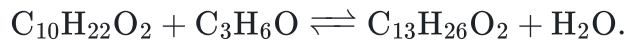
A'nın her iki yüzünden katılma da aynı mezo molekül F'yi verir. B'nin iki yüzünden katılma, G1 ve G2 enantiyomerlerini verir; akiral tepkime koşullarında bunlar eşit miktarlarda oluşur.

6.6 — H1 ve H2'nin yapıları

Bir visinal diol, asit katalizi altında **asetonla**, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$, tepkimeye girerek yaygın olarak **asetonid** adı verilen beş üyeli halkalı bir ketal oluşturur:



Her iki denklemin molekül formülleri üzerinden dengesi şöyledir:



Diolün iki oksijen atomu, asetonun başlangıçtaki karbonil karbonuna bağlanır. Başlangıçtaki stereojenik karbonlardaki bağlar konfigürasyonlarını korur.

Çizimler için beş üyeli halkayı O1–C2–O3–C4–C5–O1 sırasıyla oluşturunuz. C2'ye iki metil grubu, C4 ve C5'in her birine bir tert-bütil grubu ve bir hidrojen yerleştiriniz. Tert-bütil grupları **trans** konumdadır; biri halkanın üstünde, diğeri altındadır.

- **H1**: $(4R, 5R)$, $\text{CC1}(\text{C})\text{O}[\text{C}@\text{H}](\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C})[\text{C}@\text{H}](\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C})\text{O1}$.
- **H2**: $(4S, 5S)$, $\text{CC1}(\text{C})\text{O}[\text{C}@@\text{H}](\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C})[\text{C}@\text{H}](\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C})\text{O1}$.

Bunlar **4,5-di-tert-bütil-2,2-dimetil-1,3-dioksolanın** enantiyomerleridir.

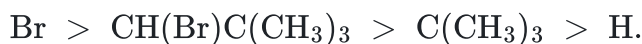
6.7 — Apolar, optikçe inaktif bromlama ürünü

Bromlama **anti katılma** ile gerçekleşir: bromonyum ara ürününün oluşumunu karşı yüzden saldırı izler. *E* alkeni B'ye anti katılma, mezo dibromürü verir:



Burada tepkimeye giren bileşik **B**, brom BrBr , ürün ise **mezo-(3R,4S)-3,4-dibromo-2,2,5,5-tetrametilheksan**, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})[\text{C}@@\text{H}](\text{Br})[\text{C}@@\text{H}](\text{Br})\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C}$ şeklindedir.

Her stereomerkezde CIP öncelik sırası şöyledir:



Komşu stereojenik karbon, tert-bütil karbonundan daha yüksek önceliklidir; çünkü bir sonraki bağlı atom listeleri sırasıyla (Br, C, H) ve (C, C, C) şeklindedir.

Kesin bir Fischer izdüşümünde tert-bütil–C3–C4–tert-bütil dizisi düşeydir ve **her iki merkezde de Br solda, H sağdadır**. Bu, şu atamayı verir:

$$\boxed{C3 = R, \quad C4 = S}.$$

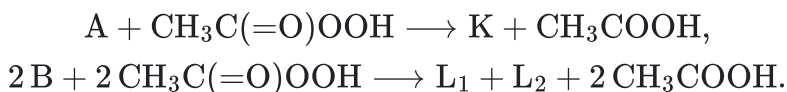
Molekül mezodur ve bu nedenle iki stereojenik karbon içermesine rağmen optikçe inaktiftir.

Apolar konformasyonunu göstermek için C3–C4 bağı boyunca, iki tert-bütil grubu anti, iki brom atomu anti ve iki hidrojen atomu anti konumda olacak şekilde şaşırtmalı bir Newman izdüşümü çiziniz. Bu konformasyonun C3–C4 bağının orta noktasında bir inversiyon merkezi vardır; dolayısıyla bağ dipollerinin katkıları birbirini götürür. Stereokimyasal SMILES gösterimi konfigürasyonu belirtir, ancak bu konformasyonu zorunlu kılmaz.

6.8 — K, L1 ve L2 epoksitleri

Epoksidasyon, sübstitüentlerin birbirlerine göre konumlarını koruyarak oksijeni çift bağa stereospesifik biçimde aktarır. Kullanılan reaktif ve beraberinde oluşan ürün, **peroksoasetik asit (perasetik asit)**, $\text{CC}(=\text{O})\text{OO}$, ve **asetik asittir**, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$.

K, L1 ve L2'nin her birinin formülü $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ olduğuna göre denkleştirilmiş tepkimeler şöyledir:



Kesin stereokimyasal çizimler için oksiran üçgenini, O üstte, C2 sol altta ve C3 sağ altta olacak şekilde sayfa düzlemine yerleştiriniz. Dolu kama gözlemciye doğru; kesik çizgili kama ise gözlemciden uzağa yönelir.

Bileşik	C2'deki tert-bütil grubu	C3'teki tert-bütil grubu	Konfigürasyon	Optik aktivite
K	Dolu kama	Dolu kama	(2R, 3S), cis, mezo	İnaktif
L1	Dolu kama	Kesik çizgili kama	(2R, 3R), trans	Saf enantiyomer olarak aktif
L2	Kesik çizgili kama	Dolu kama	(2S, 3S), trans	Saf enantiyomer olarak aktif

Her karbondaki hidrojen, tert-bütil grubunun ters yönüne bakar.

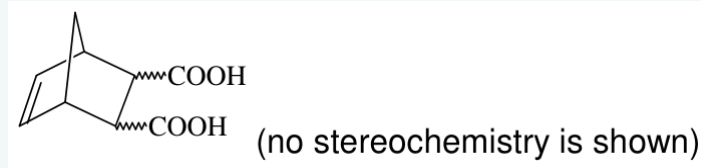
K, **mezo-(2R,3S)-2,3-di-tert-bütiloksiran**, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})[\text{C@H}]1\text{O}[\text{C@H}]1\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C}$ bileşiğidir. Ayna düzlemi, halka düzlemine dik olarak oksijenden ve karbon–karbon bağının orta noktasından geçer. Bu nedenle K akiral ve optikçe inaktiftir.

L1 ve L2 sırasıyla **(2R,3R)-** ve **(2S,3S)-2,3-di-tert-bütiloksiran**, CC(C)(C)[C@H]1O[C@@H]1C(C)(C)C ve CC(C)(C)[C@@H]1O[C@H]1C(C)(C)C bileşikleridir. Bunlar birbiri üzerine çakıştıramayan ayna görüntüleridir. Her enantiyomer tek başına optikçe aktiftir; B'den oluşan 1:1 oranındaki karışımın ise net optik çevirmesi sıfırdır.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: 5-norbornen-2,3-dikarboksilik asitlerin stereokimyası

Organik bileşiklerin stereokimyası bazen kimyasal davranışları incelenerek belirlenebilir. 5-norbornen-2,3-dikarboksilik asitlerin izomerlerinden birinin (**X** bileşiği)



stereokimyasal konfigürasyonu aşağıdaki deneylerle belirlenmiştir.

Bu madde ısıtıldığında ayrışarak su ve yeni bir **Y** bileşiği oluşturur. **Y** bileşiği, fazla miktarda sulu NaOH içinde yavaşça çözünerek **X**'in NaOH ile tepkimesinde oluşan ürünle aynı olan X_1 ürününü oluşturur. Elde edilen X_1 çözeltisi I_2 ile işleme sokulduğunda iyot içeren bileşikler oluşur. Çözelti asitlendirildiğinde, **A** ve **B** olmak üzere iki izomerik bileşiğin 3 : 1 oranındaki karışımı elde edilir. **A** bileşiğinin 0.3913 g'ının fenolftalein varlığında 0.1000 M sulu NaOH çözeltisiyle titrasyonu için 12.70 cm^3 baz gerekir. **B** bileşiğinin 0.3913 g'ının titrasyonu için de aynı miktarda 0.1000 M NaOH çözeltisi gerekir. **A** bileşiği ısıtıldığında yavaşça, iyot içermeyen ve suyla tepkimeye girebilen **C** bileşiğine dönüşür. Aynı koşullarda **B** bileşiği bu dönüşümü geçirmez; ancak hidroklorik asitle ısıtıldığında yavaşça **A**'ya dönüşür.

Tüm tepkimeler denkleştirilmiş denklemler olarak yazılmalıdır. Mekanizma yazılması gerekli değildir.

7.1 5-norbornen-2,3-dikarboksilik asitlerin yapısındaki asimetric karbon atomlarını yıldız (*) ile işaretleyiniz.

7.2 **X** bileşiğinin tüm stereoizomerlerinin stereokimyasal formüllerini ve mümkün olan durumlarda bunların dehidrasyon ürünlerinin yapılarını çiziniz.

7.3 NaOH'in **X**'in bir stereoizomeri ve **Y**'nin bir stereoizomeri ile tepkimelerini yazınız.

7.4 **A** bileşiğinin molar kütleini hesaplayınız. X_1 'den **A**'ya giden tepkimeleri yazınız.

7.5 **A**'dan **C**'nin oluşum tepkimesini ve **C**'nin suyla tepkimesini yazınız.

7.6 Soruda verilen tüm verileri sağlayan **X** bileşiğinin stereokimyasal formülünü çiziniz.

7.7 **B**'den **A**'ya giden tepkimeleri yazınız.

7.8 **A** ve **B** bileşikleri diastereomer midir?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **7.1:** Her iki köprübaşı karbon atomu da dahil olmak üzere **C1, C2, C3 ve C4**'ü işaretleyiniz.
- **7.2: Dört stereoizomer** vardır: mezo cis-endo,endo ve cis-exo,exo biçimleri ile bir çift trans enantiyomer. Her cis biçimi, kendisine karşılık gelen beş üyeli halkalı anhidriti verir; trans biçimlerinin hiçbirisi konfigürasyon değişmeden bunu yapamaz. Stereokimyasal SMILES gösterimleri aşağıda verilmiştir.
- **7.3:** Hem diasit hem de onun anhidriti, iki eşdeğer sodyum hidroksit tüketerek aynı disodyum dikarboksilatı, X_1 'i verir.
- **7.4:** $M(A) = 308.1 \text{ g mol}^{-1}$. **A**, bir karboksilik asit grubunun serbest kaldığı beş üyeli bir iyodolaktondur.
- **7.5:** **A**, hidrojen iyodür kaybederek **2,6:3,5-dilakton C**'yi oluşturur. C'nin tam hidrolizi iki su molekülü tüketir ve karşılık gelen endo,endo-dihidroksi diasidi verir.
- **7.6:** **X, cis-endo,endo-5-norbornen-2,3-dikarboksilik asittir**, $O=C(O)[C@@H]1[C@H](C(=O)O)[C@@H]2C=C[C@H]1C2$.
- **7.7:** Asit katalizli hidroliz, **B**'nin altı üyeli lakton halkasını açar; ardından diğer karboksil grubunun kullanıldığı esterleşme, beş üyeli lakton **A**'yı oluşturur.
- **7.8: Hayır.** A ve B, laktonu oluşturan karboksil grubu bakımından farklılık gösteren yapı izomerleridir.

Çözüm

Çözüm boyunca norbornenin özgün numaralandırmasını kullanınız: köprübaşları **C1 ve C4**'tür ve üç köprü şunlardır:



Karboksil grupları C2 ve C3'e bağlıdır. Bir **endo** karboksil grubu, kafesin diğer iki karbonlu köprüsüne doğru yönelmiştir; bir **exo** grubu ise bu köprüden dışarıya doğru yönelmiştir.

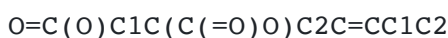
Örneğin **2,6-lakton**, C2'ye bağlı karboksil grubunun C6'ya bağlı bir oksijenle ester bağı oluşturduğu anlamına gelir. Karboksil karbonu, C2'nin kendisi değil, ek bir atomdur.

A, B, bunların sodyum tuzları ve aşağıdaki iyodohidroksi ara ürün için her SMILES gösterimi bir enantiyomeri belirtir. Akiral X'ten başlayan tepkimeler, karşılık gelen rasemik ürünleri verir.

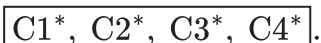
Denklemlerde kullanılan küçük moleküller ve tuzlar şunlardır: su O ; sodyum hidroksit $[Na+].[OH-]$; iyot I ; sodyum iyodür $[Na+].[I-]$; sulu çözeltideki iyonik biçimiyle gösterilen hidroklorik asit $[H+].[Cl-]$; sodyum klorür $[Na+].[Cl-]$; ve hidrojen iyodür I .

7.1 — Asimetrik karbon atomları

Ana bileşik, stereokimyası belirtilmemiş **5-norbornen-2,3-dikarboksilik asittir**:



Şu atomlara yıldız koyunuz:



C2 ve C3'ün her birine bir hidrojen, bir karboksil grubu ve kafes içinde ilerleyen iki farklı yol bağlıdır. C1 ve C4 köprübaşlarının her birine bir hidrojen ve birbirinden ayırt edilebilen üç karbon yolu bağlıdır.

C5 ve C6, üçgen düzlemsel alken karbonlarıdır; C7 iki hidrojen atomu taşır.

7.2 — Tüm stereoizomerler ve dehidrasyon ürünleri

Rijit köprü sistemi, köprübaşı konfigürasyonlarını sınırlar; dört asimetrik karbon, birbirinden bağımsız olarak erişilebilen 2^4 konfigürasyon vermez.

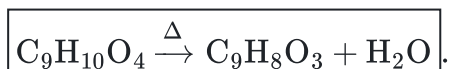
5-norbornen-2,3-dikarboksilik asidin stereoizomeri	Stereokimyasal açıklama	SMILES
cis-endo,endo	Her iki karboksil grubu endo; mezo	<chem>O=C(O)[C@@H]1[C@H](C(=O)O)[C@@H]2C=C[C@H]1C2</chem>
cis-exo,exo	Her iki karboksil grubu exo; mezo	<chem>O=C(O)[C@@H]1[C@H](C(=O)O)[C@H]2C=C[C@@H]1C2</chem>
trans-endo,exo	Numaralandırması sabit tutulan kafeste C2 karboksili endo ve C3 karboksili exo	<chem>O=C(O)[C@H]1[C@H](C(=O)O)[C@H]2C=C[C@@H]1C2</chem>
trans-exo,endo	Önceki trans izomerin ayna görüntüsü	<chem>O=C(O)[C@@H]1[C@@H](C(=O)O)[C@H]2C=C[C@@H]1C2</chem>

Dolayısıyla **iki akiral cis izomer ve birbirinin enantiyomeri olan iki trans izomer** vardır.

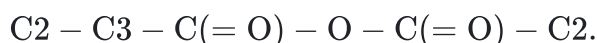
Her iki cis izomerde de komşu karboksil grupları beş üyeli halkalı bir anhidrit oluşturabilir. C2 ve C3'teki özgün konfigürasyonlar korunur.

Başlangıç asidi	Dehidrasyon ürünü	SMILES
cis-endo,endo	cis-endo,endo-5-norbornen-2,3-dikarboksilik anhidrit, Y_{endo}	<chem>O=C1OC(=O)[C@H]2[C@@H]1[C@H]1C=C[C@@H]2C1</chem>
cis-exo,exo	cis-exo,exo-5-norbornen-2,3-dikarboksilik anhidrit, Y_{exo}	<chem>O=C1OC(=O)[C@H]2[C@@H]1[C@@H]1C=C[C@H]2C1</chem>

Her cis izomer için denkleştirilmiş dehidrasyon denklemi şöyledir:



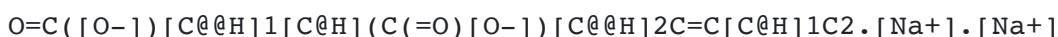
Her iki üründen birini çizmek için iki karboksil grubunun karbonil karbonlarını tek bir anhidrit oksijeni üzerinden birleştiriniz; böylece şu halka dizisi elde edilir:



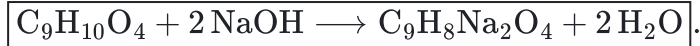
Trans karboksil grupları karşıt yüzlerde bulunur ve bir konfigürasyon değişikliği olmadan bu küçük anhidrit halkasını oluşturamaz.

7.3 — Sodyum hidroksitle tepkimeler

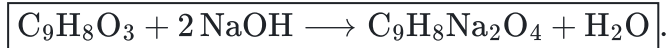
Cis-endo,endo asidi ve onun anhidritini seçiniz. Her ikisi de **disodyum cis-endo,endo-5-norbornen-2,3-dikarboksilat, X_1** , oluşturur:



Diasidin nötrleşmesi şu şekilde gerçekleşir:



Anhidritin hidrolizi ve nötrleşmesi şu şekilde gerçekleşir:



Karşılık gelen exo asit ve exo anhidrit de benzer şekilde birbirleriyle aynı exo dikarboksilatı verir.

7.4 — A'nın molar kütlesi ve X_1 'den oluşumu

iyotlama, molekül içi lakton oluşumuna olanak verir: bir karboksil grubu estere dönüştürken diğeri asit-baz titrasyonuna katılabilecek şekilde kalır. Dolayısıyla A ve B, monobazik iyodolaktonlardır.

Kullanılan sodyum hidroksidin mol miktarı şöyledir:

$$n(\text{NaOH}) = (0.1000 \text{ mol L}^{-1})(12.70 \times 10^{-3} \text{ L}) = 1.270 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Asit-baz titrasyonunun dönüm noktasında bir mol A, bir mol sodyum hidroksit tükettiğinden,

$$M(A) = \frac{0.3913 \text{ g}}{1.270 \times 10^{-3} \text{ mol}} = \boxed{308.1 \text{ g mol}^{-1}}.$$

Kesin olarak ifade etmek gerekirse, titrasyon ilk olarak asidin eşdeğer kütlesini verir; bunun molar kütleye eşit olması, **bir serbest karboksil grubunun** bulunmasından kaynaklanır.

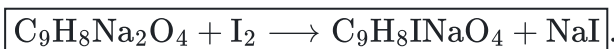
Formül $\text{C}_9\text{H}_9\text{IO}_4$ 'tür; bu, başlangıçtaki diasidin iyodolaktonlaşma sırasında bir iyot atomu alması ve bir karboksil hidrojenini kaybetmesiyle uyumludur.

Daha sonra yapılan ısıtma ve hidroliz deneyleriyle belirlenen yapılar şunlardır:

Bileşik	Adı ve atomların tam bağlanma düzeni	SMILES
A	exo-5-iyodo-endo-6-hidroksinorbornan-endo-2,endo-3-dikarboksilik asidin 2,6-laktonu. Beş üyeli bir γ -lakton; C3 karboksil grubu serbest kalır.	<chem>O=C1O[C@@H]2[C@@H](I)[C@H]3C[C@@H]2[C@@H]1[C@H]3C(=O)O</chem>
B	exo-5-iyodo-endo-6-hidroksinorbornan-endo-2,endo-3-dikarboksilik asidin 3,6-laktonu. Altı üyeli bir δ -lakton; C2 karboksil grubu serbest kalır.	<chem>O=C(O)[C@@H]1[C@H]2C[C@@H]3[C@H](I)[C@H]2OC(=O)[C@@H]31</chem>
A_{Na}	A'nın sodyum karboksilat tuzu	<chem>O=C1O[C@@H]2[C@@H](I)[C@H]3C[C@@H]2[C@@H]1[C@H]3C(=O)[O-].[Na+]</chem>
B_{Na}	B'nin sodyum karboksilat tuzu	<chem>O=C([O-])[C@@H]1[C@H]2C[C@@H]3[C@H](I)[C@H]2OC(=O)[C@@H]31.[Na+]</chem>

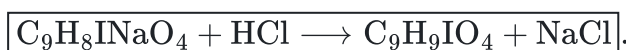
A'da lakton halkası C2, C1, C6, ester oksijeni ve C2'deki karboksil karbonunu içerir: **beş atom**. B'de ise C3, C2, C1 ve C6'dan geçen karşılık gelen halka **altı atom** içerir.

X_1 'den sodyum iyodolaktonun oluşumu şu şekilde denkleştirilir:



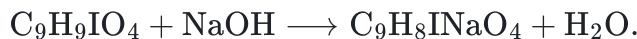
Sağ taraftaki organik ürün, halkayı hangi karboksil grubunun kapattığına bağlı olarak A_{Na} veya B_{Na} 'dir.

Asitlendirme hidroklorik asit kullanılarak açıkça ifade edilirse,



Elde edilen A:B oranı, belirtilen **3:1** oranıdır.

İzole edilen iyodolaktonların her biri için asit–baz titrasyonu şöyledir:

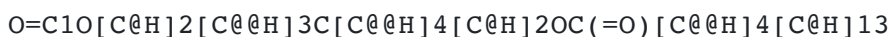


Bu nedenle her ikisi de aynı molar kütleyle sahiptir ve eşit kütleleri için aynı miktarda baz tüketir.

7.5 — C'nin oluşumu ve suyla tepkimesi

A'da, C3'te kalan endo karboksil grubu, C5'i içeren ikinci bir beş üyeli lakton oluşturmak için uygun konumdadır. C5'teki exo iyot, hidrojen iyodür kaybıyla birlikte yerini bir endo ester oksijenine bırakır.

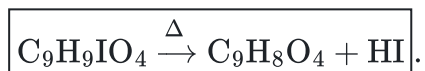
C ürünü, endo-5,endo-6-dihidroksinorbornan-endo-2,endo-3-dikarboksilik asidin 2,6:3,5-dilaktonudur:



Formülü $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ 'tür. İki lakton bağlantısı şunlardır:

- C2 karboksil grubundan C6'daki endo oksijene;
- C3 karboksil grubundan C5'teki endo oksijene.

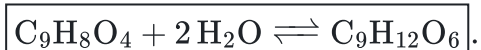
Denkleştirilmiş ısı tepkime şöyledir:



Tam hidroliz, her iki ester halkasını da açarak **E** ile gösterilen **endo-5,endo-6-dihidroksinorbornan-endo-2,endo-3-dikarboksilik asidi** oluşturur:



Denkleştirilmiş hidroliz denklemi şöyledir:



E'nin çiziminde, her iki hidroksil grubu ve her iki karboksil sübstitüenti endo konumundadır.

7.6 — X'in belirlenmesi

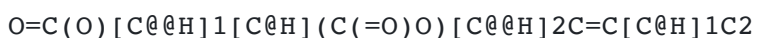
Anhidrit oluşumu, iki karboksil grubunun **cis** olduğunu ortaya koyar; geriye endo,endo ve exo,exo olasılıkları kalır.

C5 ve C6'ya lakton bağlantılarının oluşması, karboksil gruplarının içeriye, bu köprüye doğru yönelmesini gerektirir. C'deki ikinci laktonun oluşması, kalan karboksil grubunun da gerekli yönelime sahip olduğunu ortaya koyar.

Dolayısıyla,



Stereokimyasal SMILES gösterimi şöyledir:



X'i çizmek için özgün norbornen iskeletini ve C5=C6 çift bağı koruyunuz, **her iki karboksil grubunu endo** konumuna ve C2 ile C3'teki hidrojenleri exo konumuna yerleştiriniz. Dehidrasyon ürünü, 7.2 kısmındaki Y_{endo} 'dur.

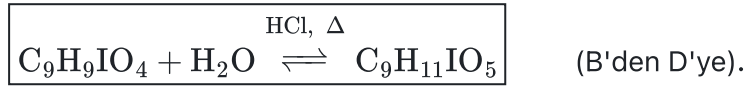
7.7 — B'nin A'ya dönüşümü

B, zaten **3,6-lakton** bağlantısını içerir. Serbest C2 karboksil grubu, A'dan oluşan ikinci beş üyeli laktonu verebilecek konumda değildir; bu da farklı ısı davranışını açıklar.

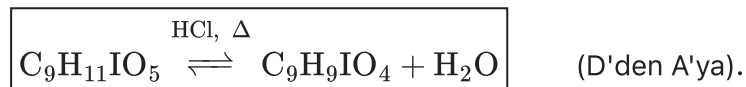
Sıcak sulu hidroklorik asit içinde B, önce lakton hidrolizine uğrayabilir. Bu, **D** ile gösterilen **exo-5-iyodo-endo-6-hidroksinorbornan-endo-2,endo-3-dikarboksilik asidi** verir:



B'nin halka açılmasının denkleştirilmiş denklemi şöyledir:



Ardından D'nin C2 karboksil grubu, C6'daki endo hidroksil grubuyla esterleşerek beş üyeli 2,6-lakton A'yı oluşturabilir:



Toplam dönüşümde su sadeleşir ve hidroklorik asit katalizör görevi görür. İyodun konumu ve kafes karbon atomlarının konfigürasyonları korunur; ester bağına katılan karboksil grubu değişir.

7.8 — A ve B diastereomer midir?

Hayır. Diastereomerlerde atomların bağlanma düzeni aynı olmalıdır.

A'da **C2**'deki karboksil grubu, C6'daki oksijenle ester bağını oluşturur. B'de bu bağı **C3**'teki karboksil grubu oluşturur. Bu nedenle lakton halkaları sırasıyla beş ve altı atom içerir.

Dolayısıyla A ve B **yapı izomerleridir**; daha özel olarak, birbirinin regioizomeri olan iyodolaktonlardır.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.